

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Benjamin GOLLY**

Thèse dirigée par **Jean-Luc BESOMBES**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement**

dans l'École Doctorale SISEO

# Étude des sources et de la dynamique atmosphérique de polluants organiques particulaires en vallées alpines : apport de nouveaux traceurs organiques aux modèles récepteurs

Thèse soutenue publiquement le **15 Octobre 2014**,  
devant le jury composé de :

**M. Denis PETITPREZ**

Professeur à l'Université de Lille 1 - PC2A, Rapporteur

**M. Eric VILLENAVE**

Professeur à l'Université de Bordeaux 1 - EPOC, Rapporteur

**M. Laurent ALLEMAN**

Maître de Conférences, Mines Douai - CE, Examineur

**M. Nicolas MARCHAND**

Maître de Conférences à l'Université Aix-Marseille - LCP, Examineur

**M<sup>me</sup> Christine PIOT**

Maître de Conférences à l'Université de Savoie - LCME, Examinatrice

**M. Emmanuel NAFFRECHOUX**

Professeur à l'Université de Savoie - LCME, Président et examinateur

**M. Jean-Luc BESOMBES**

Professeur à l'Université de Savoie - LCME, Directeur de thèse





## Résumé :

Récemment, la qualité de l'air dans la région Rhône-Alpes est devenue un sujet sensible depuis sa mise en demeure par l'Union Européenne pour non respect des normes en vigueur concernant les concentrations de particules fines ( $PM_{10}$ ). Effectivement, certaines zones géographiques de la région connaissent de nombreux dépassements en  $PM_{10}$ , particulièrement dans les vallées alpines durant la période hivernale. Ces dépassements en particules sont aussi accompagnés de fortes concentrations en composés organiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituant ces PM. Un accroissement des connaissances sur les sources de pollution atmosphérique particulaire et leurs dynamiques au sein des vallées alpines est alors nécessaire, ceci afin d'améliorer la mise en place des politiques de diminution des émissions grâce à une meilleure connaissance de l'influence des différentes sources au niveau régional.

Ces travaux de thèse sont axés autour des émissions des sources industrielles encore mal connues et plus particulièrement l'industrie du carbone très présente dans les bassins industriels de ces fonds de vallées. Les approches classiques par les éléments métalliques n'étant pas spécifiques, l'exploration de la fraction organique a permis de proposer un profil chimique organique complet et d'avancer le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)), composé particulaire majoritaire de la famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques soufrés (HAPS) comme traceur de cette source. Ce composé a été détecté et quantifié sur plusieurs sites en proximité d'activités industrielles confirmant ainsi sa source potentielle. De plus le profil industriel a été introduit comme profil « source » afin d'évaluer sa robustesse dans les méthodologies de type modèle récepteur de bilan de masse comme le « Chemical Mass Balance » (CMB) et statistique comme la « Positive Matrix Factorization » (PMF). Les résultats ont confirmé l'intérêt de l'ajout des composés organiques à ces méthodologies. Ainsi, le profil industriel et les composés organiques HAPS ont permis de mieux tracer la source appelée génériquement « industrie du carbone » (combustions de charbon, de coke et de matériaux graphitiques) dans les vallées alpines mais aussi sur différents sites urbains français. En parallèle, un modèle de régression non linéaire multivarié (MRNL) a été développé pour la quantification des sources de HAP, basé sur l'utilisation de traceurs spécifiques de source (lévoglucosan, hopanes....) et de données météorologiques (gradient thermique). Son application a été validée sur un ensemble de sites alpins des vallées de l'Arve et de la Tarentaise. Un couplage entre ce modèle et les données de mesures optiques du carbone suie (BC) par aéthalomètre, a permis de proposer une solution aux mauvais résultats de corrélation entre les HAP mesurés et modélisés par le modèle MRNL sur le site de la vallée de la Maurienne. Ces faibles corrélations peuvent être liées à une mauvaise représentativité des composés organiques utilisés à tracer correctement les sources d'émission sur certains sites. Enfin, l'inter-comparaison de ces méthodologies pour la détermination des sources de HAP et plus particulièrement de la source industrielle permet de valider cette méthodologie dans une perspective opérationnelle de suivi des sources de HAP sur ces différents sites.

Ces travaux réalisés au cours de cette thèse mettent en évidence l'intérêt de la caractérisation de la fraction organique des PM et les biais qui peuvent exister sur l'utilisation des composés organiques pour l'étude des sources d'émissions. Des alternatives y sont proposées afin de soulever ces ambiguïtés et d'améliorer l'étude des sources de HAP par les modèles récepteurs.

**Mots-Clés :** Qualité de l'air, vallées alpines, matière particulaire (PM), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques soufrés (HAPS), carbone suie, modèles récepteurs.

## **Abstract:**

Recently, Air quality has become a sensitive topic for Rhône-Alpes region due to the formal notice which was addressed by the European Commission for non-compliance with legislation in force. Indeed, some geographic areas in the region present a lot of overruns in PM, especially in Alpine valleys during winter. These overruns particles are also accompanied by high concentrations of organic compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), which constitute these PMs. An increase in knowledge about the sources of particulate air pollution and their dynamics in Alpine valleys is necessary, in order to improve the implementation of policies to reduce emissions through better knowledge of the influence of different sources at regional level.

This thesis is focused around emissions from industrial sources still poorly known and particularly the carbon industry highly present in these industrial areas of the valley bottoms. Traditional approaches by metallic elements being not specific, exploration of the organic fraction allowed to propose a complete organic chemical profile. In addition they led us to evidence that the benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophene (BNT(2,1)), the most abundant particulate compound of the family of sulfur-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (PASHs), as a tracer of this source. This compound was detected and quantified on many sites located near industrial activities confirming its potential source. In addition the industrial profile was introduced as profile "source" in order to assess its robustness in methodologies of receptor model like the "Chemical Mass Balance (CMB) and the "Positive Matrix Factorization" (PMF). The results confirmed the interest of the addition of organic compounds to these methodologies. Thus, the industrial profile and the PASHs compounds have allowed to better trace the source usually called "carbon industry" (coal, coke and graphite materials combustions) in Alpine valleys but also in different French urban sites. In parallel, a non linear regression model (NLRM) was developed to PAH source apportionment, based on the use of specific molecular markers (levoglucosan, hopanes...) and of meteorological data (altitudinal temperature lapse rate). Its implementation has been validated on a set of sites in Alpine valleys of Arve and Tarentaise. Coupling between this model and the optical measurements of black carbon (BC) by aethalometer, allowed to propose a solution to the poor performance of correlation between PAHs measured and modeled by NLRM model on this site of the Maurienne valley. These low correlations may be related to poor representativeness of organic compounds used to correctly trace the emission sources at some sites. Finally, the inter-comparison of these methodologies for the determination of PAH sources and especially of industrial source allows to validate this methodology in an operational perspective of monitoring of PAH levels on these sites.

The work performed during this thesis highlights the interest of the characterization of the organic fraction of PM and the skew that may exist on the use of organic compounds for the study of the emission sources. Some alternatives are suggested to clarify ambiguities and improve the source apportionment of PAHs by receptor models.

**Keywords :** Air quality, Alpine sites, Particulate Matter (PM), Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles (PASH), black carbon, receptor models.



*« Le véritable voyage de découverte ne consiste pas à chercher de nouveaux paysages, mais à avoir de nouveaux yeux »*

*Marcel Proust*

*À Bé*



## **Remerciements**

*Ce n'est que tardivement, et au commencement d'une nouvelle vie grenobloise, que je m'attèle à clore comme il se doit ce pan de ma vie tellement redouté : la thèse. Mais respectons avec sincérité, les ordres d'usage dans ce petit espace de liberté.*

*Je tiens tout d'abord à remercier les personnes qui ont eu la tâche fastidieuse de rapporter et de juger ce manuscrit. Pour cela, je remercie sincèrement Monsieur Denis Petitprez et Monsieur Eric Villenave d'avoir eu l'amabilité d'accepter d'être les rapporteurs (sous le soleil d'août) de mes travaux de thèse, Mlle Christine Piot (une touche de parité), Monsieur Nicolas Marchand et Monsieur Laurent Alleman pour avoir accepté de le juger. Enfin, j'adresse toute ma gratitude à Monsieur Emmanuel Naffrechoux pour m'avoir fait l'honneur de présider avec panache ce jury de thèse.*

*Au bout de ce chemin, comment ne pas exprimer mon infinie reconnaissance à celui qui a accepté de croire en moi, en m'accordant sa confiance, sa disponibilité et sa gentillesse durant ces 3 longues années. Merci Jean-Luc (JLB), d'avoir été ces oreilles attentives aux nombreux questionnements « scientifico-philosophiques » de ce jeune homme/thésard. Merci de m'avoir fait partager tes nombreuses connaissances et ton idée de la recherche. J'ai beaucoup appris. C'est promis je passerai un jour des vacances dans ce cœur de la France qui t'est si cher, l'Auvergne.*

*J'ai eu la chance de réaliser ma thèse au sein du LCME avec des collègues géniaux qui ont largement contribué au bon fonctionnement de mon « ciboulo » et à la gestion des moments difficiles. Un grand merci à Nath (encore bravo pour la victoire du LCME cyclo Tour), à Vio (merci pour tous ces rires), à Marion (pour tous ces footing, 359/609 pas mal !), à Jojo (merci pour ton humour, tes nombreuses qualités scientifiques et humaines), à JC (car « dans ce monde, il faut de la patience... »), à Alex (merci pour le cric et les bières) et à Yann, mon voisin d'en face (le papy du bureau). À tous les anciens thésards du labo Lili, Tam', Julie, Greg', Youssouf partis faire leur vie pendant ma thèse et aux jeunots qui triment encore aujourd'hui (Sara, Florie, Johanna, Aude et Sylvain).*

*Une pensée particulière à Bernard, merci pour avoir été mon tuteur d'enseignement et le premier à m'avoir donné l'envie de chercher ;*

*À la direction du LCME, Micheline (ma directrice de mon autre « vraie thèse ») et Manu pour tous ces délires plus ou moins fins autour d'un café ;*

*Aux deux « Edytémiennes », qui ont fait que mon directeur n'a toujours pas compris ce que je pouvais bien faire là-bas...dans ce laboratoire du Pôle Montagne. Merci pour tout Marine (Karsto quoi ?) et Camille (Hydro quoi ?).*

*Merci à l'ensemble des personnes du CARRTEL et du LECA que je n'ai pas cité mais qui se reconnaîtront et qui ont de près ou de loin participé aux plaisirs de les rencontrer au détour d'un couloir.*

*À Guillaume et Florent, merci pour ces rigolades et la bonne humeur de votre bureau d'Air RA.*

*Aux Lyonnais pour la folie qu'ils ont su me transmettre dès mon master, merci au JGras, à Yo, Ludo et bien d'autres. Je ne me permettrai pas d'omettre celui qui s'est assis à coté de moi pendant deux ans de master et qui a, si souvent mis à ma disposition, un canapé pendant ces 3 années: Merci Monsieur Giraud (on l'a fait !).*

*À tous ces instants de tranquillité et de décompression, suspendu au bout de ma voile ou sur un tatami. Un immense merci à ceux du judo qui chaque semaine me permettaient d'évacuer : à Robert (big chief), à Cathy pour leurs encouragements et à Jean-Louis pour sa gentillesse. Sans oublier Mélissa et Toinou (mon Uke préféré...) sans qui ces chutes interminables en kimono auraient été beaucoup moins marrantes.*

*À Yanou, Bapt et Ju pour tous ces moments géniaux passés autour d'un verre, d'un café ou d'un jeu depuis le Lycée jusqu'à maintenant ! En espérant vous voir encore les copains.*

*Mes dernières pensées vont à ma famille. Aux nouveaux bretons pour ces instants de paix en bord de mer, à Bé pour ses relectures, ses encouragements et bien sûr à ma mère pour son indéfectible soutien toutes ces années universitaires.*

*Et enfin à Camille pour avoir été, simplement, toi...*

*THE END*

## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : ETAT DES CONNAISSANCES.....</b>	<b>7</b>
A.    PROBLEMATIQUE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PARTICULAIRE .....	8
B.    METHODOLOGIE D'ESTIMATION ET DE QUANTIFICATION DES SOURCES D'EMISSION DE PM ET DE HAP 39	
C.    CONSTAT ET OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE .....	54
<b>CHAPITRE 2 : ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES DE L'AEROSOL ATMOSPHERIQUE .....</b>	<b>59</b>
A.    INTRODUCTION.....	60
B.    DESCRIPTION DES PRELEVEMENTS ET DE L'APPAREILLAGE MIS EN PLACE SUR LE TERRAIN .....	60
C.    ANALYSE CHIMIQUE DES AEROSOLS PRELEVES .....	70
D.    LES SITES D'ETUDE ET RECAPITULATIF DES PRELEVEMENTS .....	83
<b>CHAPITRE 3 : CARACTERISATION CHIMIQUE DE L'AEROSOL COLLECTE SUR UN SITE INDUSTRIEL DE PRODUCTION DE MATERIAUX GRAPHITIQUES.....</b>	<b>93</b>
A.    DESCRIPTION DU PROCEDE INDUSTRIEL ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE .....	94
B.    SPECIATION CHIMIQUE DES EMISSIONS INDUSTRIELLES .....	101
C.    SPECIFICITES DU PROFIL INDUSTRIEL.....	118
D.    CONCLUSIONS.....	126
<b>CHAPITRE 4 : MODELE DE REGRESSION NON-LINEAIRE POUR L'ESTIMATION DES SOURCES DE HAP EN VALLEES ALPINES.....</b>	<b>131</b>
A.    INTRODUCTION.....	132
B.    DEVELOPPEMENT DU MODELE DE REGRESSION NON-LINEAIRE (MRNL) .....	132
C.    CONCLUSIONS.....	168
<b>CHAPITRE 5 : APPORT DES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES SOUFRES (HAPS) AUX METHODOLOGIES DE TYPE « MODELE RECEPTEUR ».....</b>	<b>173</b>
A.    UTILISATION DU PROFIL CHIMIQUE INDUSTRIEL DANS LA METHODOLOGIE « CHEMICAL MASS BALANCE » (CMB) .....	174
B.    APPORT DES COMPOSES ORGANIQUES A LA METHODOLOGIE PMF: CAS DES HAPS .....	193
C.    CONCLUSIONS.....	205
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>209</b>
<b>TABLE DES FIGURES .....</b>	<b>215</b>
<b>TABLE DES TABLEAUX.....</b>	<b>221</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>223</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>243</b>



# Introduction générale

---





# Introduction générale

L'atmosphère est un mélange principalement gazeux constitué d'azote ( $N_2$ ), d'oxygène ( $O_2$ ) et de divers autres gaz inertes (Ar, Xe...) et gaz à effet de serre ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ...). Même si elle est essentiellement constituée de gaz, l'atmosphère terrestre est un milieu foncièrement hétérogène avec la présence de nombreux éléments solides ou liquides en suspension dans l'air. Ce mélange est retenu par les forces gravitationnelles qui l'empêchent de s'échapper vers l'espace. Cette enveloppe est essentielle à la vie, en raison de ses propriétés physiques d'absorption du rayonnement solaire qui attribue à la Terre son caractère unique dans notre système planétaire. Elle assure ainsi le maintien de la vie sur Terre avec des températures aux sols, permettant le développement des écosystèmes et de l'ensemble des êtres vivants. La structure de cette enveloppe protectrice est directement liée à sa stratification thermique. L'atmosphère se décompose en plusieurs sous-couches depuis le sol jusqu'à des altitudes de 400 à 800 km. Son épaisseur varie principalement en fonction de l'irradiation solaire incidente, avec une valeur moyenne d'environ 600 km. La stratification qui existe provoque un compartimentage des masses d'air avec de faibles échanges entre les différentes sous-couches.

La couche la plus près du sol est appelée la « troposphère » dans laquelle plus de 80% de la masse de l'atmosphère est présente entre 0 et 15 km d'altitude. Cette couche est aussi directement en contact avec l'environnement et les activités humaines. Elle joue un rôle majeur dans le bon fonctionnement de la biosphère et constitue l'air que l'on respire. Sa composition chimique est donc directement influencée par les différentes émissions naturelles ou anthropiques qui peuvent se produire à l'intérieur.

Les impacts de ces émissions sur les variations de sa composition chimique au niveau local et global peuvent être significatifs. L'aérosol atmosphérique qui regroupe l'équilibre entre la matière condensée et gazeuse, peut contenir des polluants comme les particules (PM) ou des espèces gazeuses ( $NO_x$ ), dans des concentrations importantes. Ces concentrations de polluants en fonction de leur temps d'exposition et de leur intensité, peuvent provoquer des changements physiques de l'atmosphère comme une augmentation de la masse nuageuse ou des troubles de la santé humaine (asthme...). Récemment, l'étude Aphekom<sup>1</sup> a évalué l'effet de la pollution atmosphérique urbaine dans plus de 25 villes en France et en Europe, sur une période de 3 ans. Les conclusions du projet rendues publiques en 2011, concernent principalement les impacts économiques et sanitaires de l'exposition prolongées des populations dans ces agglomérations. Les bénéfices sanitaires et économiques d'une réduction de 30 à 50 % des émissions de particules fines seraient tout à fait substantiels. L'espérance de vie à 30 ans pourrait augmenter de 3,6 à 7,5 mois selon les villes. Plus de 1000 hospitalisations pour des problèmes respiratoires ou cardiaques par an dans les différentes villes, pourraient être évitées. Ce qui engendrerait une économie de plus de 15 milliards d'Euros chaque année. Ces résultats vont dans le sens des effets néfastes de la pollution atmosphérique sur la santé qui peuvent être observés sur l'ensemble du globe jour après jour. Ces effets ont officiellement été reconnus en octobre 2013 par l'Organisation Mondiale de la Santé et le Centre International de Recherche sur le Cancer (IARC) qui ont classé la pollution de l'air extérieur comme cancérigène.

---

<sup>1</sup> Rapport d'étude Aphekom : « Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe, publié en 2011 et accessible à l'adresse : <http://www.aphekom.org/>.

L'ampleur de la population exposée au travers du monde, rend primordiale la compréhension de ces phénomènes de pollution afin d'identifier correctement les responsabilités de chaque sources naturelles ou anthropiques. Cette compréhension est indispensable pour améliorer les prises de décision au niveau institutionnel et de permettre une efficacité plus rapide des politiques de réduction des émissions que cela soit au niveau mondial ou régional.

Ce manuscrit s'inscrit pleinement dans ces problématiques d'identification des sources de pollution à l'échelle régionale et plus particulièrement celle des vallées Alpines. Il s'articule autour de cinq chapitres qui permettent d'exposer au mieux les problématiques rencontrées et les principales avancées que ces travaux de thèse se proposent d'apporter. Le premier chapitre est consacré à l'état des connaissances sur l'aérosol atmosphérique qui fait l'objet d'intense recherche à son sujet. En effet, la fraction particulaire est constituée d'un très grand nombre de composés organiques et inorganiques qui lui attribuent des propriétés physico-chimiques particulières, dont il est clair maintenant, qu'elles ont une influence sur le climat<sup>2</sup> et la santé humaine. Parmi ces composés, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent, une famille de composés reconnue par tous comme cancérigène et particulièrement étudiée pour leurs caractères traceurs des activités humaines. Un bilan des méthodes axées sur la déconvolution des sources de ces composés par des méthodes dites « récepteurs » est présenté, mettant en évidence les problèmes et les manquements de certaines méthodologies. La nécessité d'obtenir des informations complètes sur la géochimie des sources est discutée afin de permettre la dissociation de certaines sources par d'autres composés organiques analysés.

Le chapitre 2 décrit en détails les méthodes de prélèvements et d'analyses chimiques ainsi que les stratégies d'échantillonnage mises en place sur les différents sites expertisés au cours de ces travaux. Ces sites sont principalement localisés en vallées alpines en proximité de bassins industriels orientés vers la fabrication et la manipulation de matériaux graphitiques. Cette dernière source fait l'objet d'une spéciation chimique intensive dont les résultats sont présentés dans le chapitre 3, avec la mise en évidence de certains composés spécifiques à cette source. Ces composés traceurs industriels sont introduits dans le chapitre 4 à l'intérieur d'un modèle original de déconvolution des sources de HAP par une approche mathématique de régression non-linéaire. La description de son application sur différents sites en vallées alpines est réalisée, permettant d'évaluer la robustesse et par extension de valider cette méthodologie par rapport aux sources de HAP et plus particulièrement celles industrielles. Enfin, l'intérêt du profil industriel et des hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) pour la déconvolution des sources de HAP et de PM par des méthodologies classiques « récepteur » (CMB et PMF), est présenté dans le dernier chapitre de ce manuscrit (chapitre 5). Ces méthodes robustes pour la déconvolution des sources de PM ont été peu confrontées aux sources de HAP. Elles sont alors comparées au modèle mathématique de régression non-linéaire développé dans le chapitre 4. L'ensemble de ces approches est appliqué et validé sur un nombre important de typologie de sites en vallées ou en sites urbains sous influence industrielle, permettant ainsi de confirmer la cohérence et les limites des résultats obtenus.

---

<sup>2</sup> Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing: « Climate Change 2013: The Physical Science Basis », premier volet du 5<sup>ème</sup> rapport de l'IPCC (Intergovernment Panel on Climate Change).

# Chapitre 1 : Etat des connaissances

---



# Chapitre 1 : Etat des connaissances

<b>A.</b>	<b>PROBLEMATIQUE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PARTICULAIRE.....</b>	<b>8</b>
1.	PRISE DE CONSCIENCE ET CONTEXTE GLOBAL.....	8
1.1.	<i>Enjeux planétaires et changement climatique.....</i>	8
1.2.	<i>Enjeux sanitaires et réglementation .....</i>	9
2.	DES COMPOSES ORGANIQUES DANS L'AEROSOL ATMOSPHERIQUE .....	11
2.1.	<i>Constitution générale de l'aérosol .....</i>	11
2.1.1.	Caractéristiques physiques .....	11
2.1.2.	Caractéristiques chimiques.....	13
2.2.	<i>Les composés organiques de l'aérosol: entre POP et traceurs.....</i>	17
2.2.1.	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) .....	17
2.2.2.	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques substitués .....	20
2.2.3.	Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Soufrés (HAPS) .....	20
2.2.4.	Les alcanes.....	24
2.2.5.	Les hopanes/stérane.....	25
2.2.6.	Les monosaccharides anhydres.....	26
2.3.	<i>Les sources d'émission de HAP dans l'atmosphère.....</i>	28
2.3.1.	Les sources industrielles et agricoles .....	29
2.3.2.	Les sources domestiques.....	30
3.	UN CONTEXTE SPECIFIQUE : LES MILIEUX DE MONTAGNE.....	32
3.1.	<i>Une bouffée d'air pur ? .....</i>	32
3.2.	<i>Une diversité des sources d'émission importante .....</i>	35
3.3.	<i>Une aérologie et une thermique spécifique .....</i>	37
3.3.1.	Les brises de pentes et de vallée.....	37
3.3.2.	Les couches d'inversion thermique .....	38
<b>B.</b>	<b>METHODOLOGIE D'ESTIMATION ET QUANTIFICATION DES SOURCES</b>	
	<b>D'EMISSION DE PM ET DE HAP .....</b>	<b>39</b>
1.	METHODES QUALITATIVES : TRACEURS MOLECULAIRES ET PROFILS DE SOURCES .....	39
1.1.	<i>Les traceurs moléculaires et profils de source.....</i>	39
1.2.	<i>Approche par des ratios spécifiques .....</i>	40
1.3.	<i>Analyse statistique en composantes principales (ACP) .....</i>	42
2.	METHODES QUANTITATIVES : DU MODELE SIMPLISTE AU MODELE RECEPTEUR .....	43
2.1.	<i>Approches mono-traceurs .....</i>	43
2.2.	<i>Modèles récepteurs .....</i>	44
2.2.1.	Chemical Mass Balance (CMB) .....	45
2.2.2.	Positive Matrix Factorization (PMF).....	46
2.2.3.	Modèles de régression multivariée (MLR/MNLR).....	47
2.2.4.	Mesure d'absorption : modèle Aéthalomètre .....	48
3.	APPLICATIONS ET LIMITES DES DIFFERENTES METHODOLOGIES AUX SOURCES D'EMISSION DE HAP..	50
<b>C.</b>	<b>CONSTAT ET OBJECTIFS DU TRAVAIL DE THESE .....</b>	<b>54</b>

## A. Problématique de la pollution atmosphérique particulaire

### 1. Prise de conscience et contexte global

#### 1.1. Enjeux planétaires et changement climatique

L'impact des particules sur le changement climatique est à présent reconnu et considéré, par l'ensemble de la communauté scientifique comme un fait avéré. La compréhension de l'interaction particules/climats est depuis plusieurs années confrontée à la nécessité de connaître la composition fine de ces particules. En effet, les particules interagissent de manières différentes selon leurs tailles et leurs compositions chimiques. On peut distinguer les effets directs liés aux propriétés physico-chimiques des particules et les effets indirects engendrés par la présence de composés chimiques adsorbés à leur surface. Le forçage radiatif global des activités anthropiques est considéré comme positif. Mais à plus fine échelle, l'aérosol atmosphérique selon sa composition et son origine possède un forçage radiatif variable (*Figure 1*). L'aérosol est principalement constitué de fines particules qui peuvent absorber et diffuser le rayonnement solaire. Le phénomène de diffusion est d'autant plus important lorsque la longueur d'onde incidente est de l'ordre de grandeur de la taille de ces fines particules ( $\varnothing=4 \mu\text{m}$ ). Cela engendre une diminution du rayonnement arrivant en surface, donc un refroidissement et un forçage négatif des aérosols. La présence de composés chimiques à l'intérieur des particules peut augmenter de manière significative leur propriété d'absorption du rayonnement. Ces composés absorbent la lumière et réchauffent l'air dans leur environnement proche. La grande quantité de composés absorbant à l'intérieur des particules peut engendrer un forçage positif cette fois-ci. Ces phénomènes sont considérés comme des effets directs des particules dans l'atmosphère. Les effets indirects résultent, quant à eux, de la capacité des particules à former des noyaux de condensation et amorcer les processus de formation nuageuse (CCN) ([145]). Pour un taux d'humidité fixe, une masse d'air contenant des aérosols possède un nombre de gouttelettes plus importantes qu'une masse d'air sans aérosol. De plus, les gouttelettes formées par ce processus sont plus petites et atteindront plus lentement la taille nécessaire pour précipiter sous forme de pluie ou de neige augmentant ainsi la durée de vie des nuages. Ces effets constituent les deux principaux effets « indirects » des aérosols qui peuvent être refroidissant ou réchauffant selon l'altitude d'action de ces processus. L'importance de ces effets dépend de la taille et de la composition chimique de surface. La présence de composés organiques à la surface des particules change significativement le caractère hydrophobe ou hygroscopique des aérosols ce qui influence leur capacité à se comporter comme des CCN ([156]). Il s'avère alors nécessaire de connaître plus finement la composition chimique de l'aérosol, ses sources et sa réactivité pour mieux appréhender l'ensemble des effets directs et indirects sur le bilan radiatif de la terre.

La connaissance de la matière organique est devenue essentielle pour comprendre le climat à l'échelle globale. En 1970 les phénomènes de pluies acides et de destruction de la couche d'ozone stratosphérique ont été les premiers grands événements à l'échelle planétaire montrant l'impact potentiel de la fraction organique de l'aérosol sur les écosystèmes. La découverte du rôle prépondérant des acides organiques émis par les activités anthropiques a permis une compréhension plus fine des phénomènes de pluies acides. De la même manière le rôle des chlorofluorocarbures (CFC) sur la destruction de l'ozone n'a pu être compris que par une volonté de spécifier les composés de l'aérosol organique. A présent, des normes d'émission et des données de surveillance ont pu être mises en place afin de limiter et de contrebalancer les différents effets nocifs de ces composés. Les composés organiques

présents dans l'aérosol nous permettent de mieux comprendre la chimie qui s'y déroule, de pouvoir caractériser les sources de l'aérosol et enfin d'avoir une meilleure connaissance des effets potentiels que pourraient avoir les aérosols atmosphériques sur le climat.

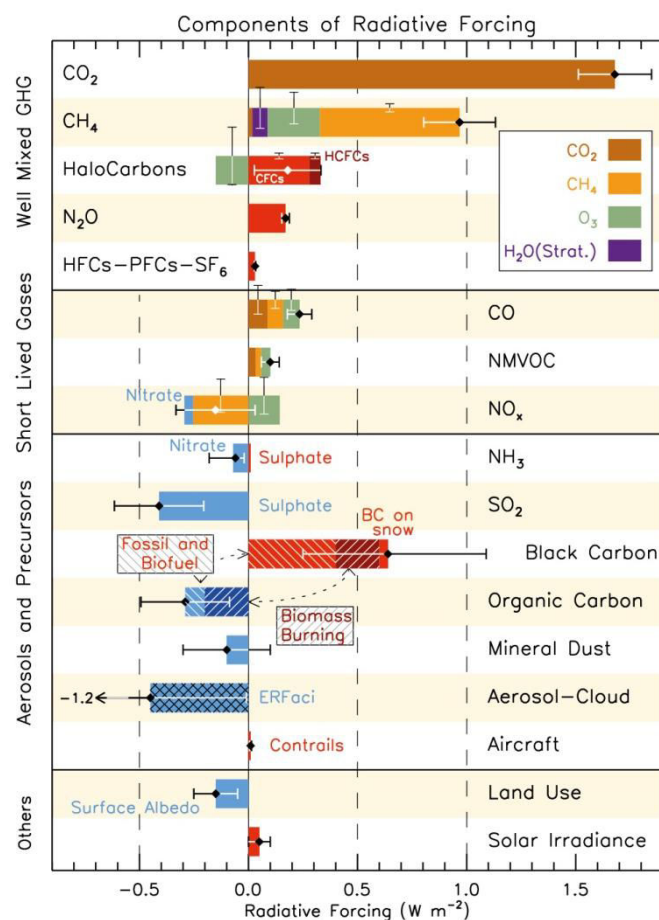


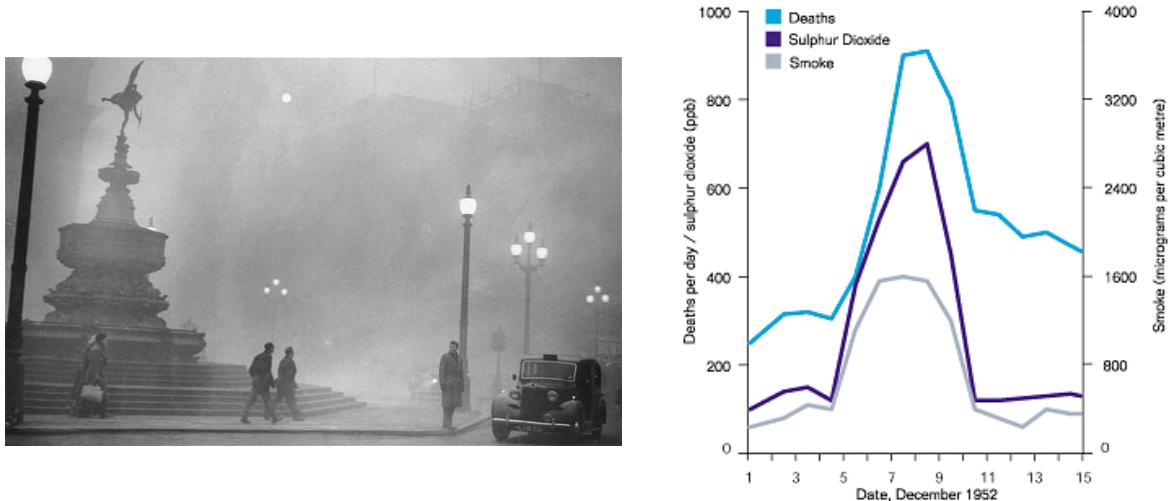
Figure 1 : Bilan du forçage radiatif (W.m<sup>-2</sup>) de différents constituants de l'atmosphère.  
(Source : IPCC 2013)

Récemment, des études ont mis en évidence la problématique des polluants organiques persistants vis-à-vis du réchauffement climatique. Le réchauffement provoquant la fonte des glaces aux pôles pourrait re-volatiliser des quantités importantes de polluants piégés dans les glaces ([147]). Ce phénomène pourrait à lui seul annuler les efforts entrepris depuis plusieurs décennies pour diminuer la présence de ces composés dans l'atmosphère. La caractérisation de la partie organique (OM) de l'aérosol est, là encore, incontournable pour pouvoir suivre ces phénomènes à l'échelle planétaire.

## 1.2. Enjeux sanitaires et réglementation

La prise de conscience des effets de la pollution atmosphérique sur la santé humaine ne s'est faite que tardivement. Les premiers constats de l'impact de l'air que l'on respire sur l'homme ont été mis en évidence lors de phénomènes de pollution de grande ampleur comme les phénomènes de smog constatés depuis le début de l'ère industrielle ([223], [279]). En 1952, le grand smog de Londres, considéré comme étant le plus grand épisode de pollution atmosphérique dans l'histoire du Royaume-Uni, provoqua le décès de plus de 4 000

londoniens en l'espace de 15 jours (*Figure 2*). Ce smog, lié aux activités de chauffage au charbon, accru par des conditions anticycloniques et une aérologie faible, a mis en évidence le lien entre les activités anthropiques locales et la santé des populations environnantes.



*Figure 2* : à gauche, photo du smog de Londres en 1952 ; à droite, corrélation entre l'importance des fumées et le taux de mortalité durant cette période (adaptée de [279]).

Par la suite de nombreuses études ont été publiées sur la relation directe entre santé publique et exposition aux particules ([1], [212]), démontrant même le caractère cancérigène et mutagène des particules ([189]). Une étude parue en 1993, sur plus de 14 années d'informations de la mortalité des habitants de 6 villes américaines avec des niveaux élevés de particules, montre pour la première fois une diminution notable des fonctions respiratoires chez les populations exposées ([65]). Il est mis en évidence un développement des maladies chroniques comme l'asthme pouvant aller jusqu'à une augmentation des cancers du poumon et autres maladies cardio-vasculaires. Ces résultats seront confirmés par la suite à différents endroits du globe mettant en avant l'importance de la pénétration des particules selon leurs tailles, augmentant ainsi le caractère nocif de l'air extérieur. Les particules fines pénètrent profondément dans le système respiratoire de manière plus ou moins importante en fonction de leurs diamètres aérodynamiques ( $D_p$ ). Ainsi, les particules les plus fines ( $D_p < 2,5 \mu m$ ) traversent facilement les voies respiratoires hautes pour se loger à l'intérieur des bronchioles et alvéoles pulmonaires ; elles sont alors stockées dans l'organisme. Les particules plus grossières ( $D_p > 2,5 \mu m$ ) sont quant à elles, efficacement captées par les poumons et facilement éliminées par déglutition. Cette importance de pénétration des particules fines dans l'organisme joue un rôle prépondérant dans les problématiques de santé publique. Très récemment, l'ensemble des études faites depuis ces vingt dernières années portant sur des milliers d'hommes et de femmes ont permis aux experts du centre international de recherche sur le cancer (IARC) de classer l'air extérieur que nous respirons comme étant « certainement cancérigène » pour la santé humaine ([22]). Ces conclusions font ainsi entrer, en 2013 l'air extérieur et l'ensemble des composés chimiques qui le compose (particules, gaz, composés organiques...) dans le 1<sup>er</sup> groupe d'importance des polluants ayant un impact nocif sur l'homme dans la classification de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).



En Europe, la qualité de l'air pour la protection des populations exposées est très rapidement prise au sérieux avec l'institution d'un ensemble de directives sur les émissions et la qualité de l'air. La directive « cadre » du 27 septembre 1996 établit les principaux axes d'une stratégie européenne commune au sein de l'Union, ayant pour but une amélioration de la qualité de l'air et une diminution des effets nocifs des polluants sur la santé. Il s'en suit un ensemble de directives « filles » visant à fixer les normes par polluants et par secteurs. Ces directives ont été constituées sur les bases des recommandations de l'OMS afin de déterminer des seuils à ne pas dépasser pour une vingtaine de polluants dont les particules fines (PM) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En France à partir de 1996, la loi LAURE introduit le premier cadre réglementaire français relatif à la protection de l'air qui reconnaît le droit qu'« *a chaque citoyen de respirer un air qui ne nuit pas à sa santé* ». Cette loi impose alors une surveillance et une information continue de la qualité de l'air sur l'ensemble du territoire. Cette surveillance a été confiée à des associations indépendantes, les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Un ensemble de constituants de l'aérosol est aujourd'hui normalisé et des seuils d'information et d'alerte sont mis en place pour le suivi de la qualité de l'air. Parmi ces constituants réglementaires, nous pouvons citer les particules fines  $PM_{10}$  (valeur limite :  $40 \mu\text{g.m}^{-3}/\text{an}$ ), le dioxyde d'azote (valeur limite :  $40 \mu\text{g.m}^{-3}/\text{an}$ ) et le seul hydrocarbure aromatique polycyclique réglementé à ce jour, le benz(a)pyrène (B(a)P, valeur limite :  $1 \text{ ng.m}^{-3}/\text{an}$ ).

En 2008, une nouvelle directive majeure est actée (directive 2008/50/CE), relative à la qualité de l'air en Europe, qui fixe des exigences de surveillance des différents polluants notamment concernant les concentrations de particules en air ambiant et une meilleure collaboration entre états afin d'évaluer les pollutions transfrontalières. Les directives actuelles sont en cours de révision pour une mise à jour courant 2013-2014. Le seuil de particules fines  $PM_{2.5}$  pourrait être ramené à  $10 \mu\text{g.m}^{-3}$  en moyenne annuelle. Les bénéfices de cette diminution ont récemment été évalués par le projet Aphekom, cofinancé par le programme Européen d'action communautaire dans le domaine de la santé publique. Le respect de cette valeur guide se traduirait par une augmentation de l'espérance de vie de 22 mois pour les plus de 30 ans et une économie de plus de 31 milliards d'Euros pour les dépenses de santé ([176]).

## 2. Des composés organiques dans l'aérosol atmosphérique

### 2.1. Constitution générale de l'aérosol

#### 2.1.1. Caractéristiques physiques

L'aérosol atmosphérique est un mélange complexe de matières organiques et inorganiques. Cette matière est en équilibre avec le gaz qui l'entoure et se diffère des hydrométéores (pluie, neige...) par la faible influence qu'à la gravité sur la matière en suspension qui le constitue. En effet, par son taux de chute très faible, l'aérosol atmosphérique peut subir un transport longue distance (de plusieurs milliers de kilomètres) selon les conditions météorologiques et atteindre des points éloignés de toutes sources d'émissions primaires. On distingue deux principaux types d'aérosol selon leurs modes de génération et d'émission. L'aérosol directement émit dans l'atmosphère à partir de sources naturelles ou anthropiques (volcanisme ou sources de combustion) est dit « aérosol primaire ». Au contraire l'aérosol, qui est généré à partir des réactions physico-chimiques qui ont lieu dans l'atmosphère, est considéré comme un « aérosol secondaire » et donc n'est pas

rattaché à un processus de formation primaire. Les particules constituant l'aérosol subissent un ensemble de processus dans l'atmosphère pouvant faire croître leurs tailles, augmenter leur fonctionnalisation ou même les transférer dans un autre compartiment de l'environnement (dépôts secs, dépôts humides...). Dans l'atmosphère, la taille de ces particules peut varier selon leurs sources. Les conventions granulométriques introduisent la notion de « diamètre aérodynamique » ( $D_p$ ) pour classer les tailles de particules. Ce diamètre diffère du diamètre « réel » de la particule car il correspond au diamètre qu'aurait cette particule si elle possédait une symétrie sphérique et une densité de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  avec une vitesse de dépôt similaire. On observe une distribution multimodale du diamètre aérodynamique des particules selon les processus mis en jeu (*Figure 3*). On rencontre principalement 3 classes de particules définies selon leurs tailles (modes) qui sont :

- Le mode Aitken et de nucléation comprenant les particules de tailles très faibles entre 1,0 nm à 100 nm (particules ultrafines)
- Le mode d'accumulation regroupant l'ensemble des particules de taille entre 0,1 et 2,0  $\mu\text{m}$  (particules fines)
- Le mode grossier comprenant l'ensemble des particules ayant un diamètre aérodynamique supérieur à 2,0  $\mu\text{m}$  (particules grossières).

Les modes de nucléation et d'accumulation sont regroupés dans la catégorie des particules fines qui proviennent principalement de conversion gaz/particules et de phénomène de coagulation/condensation du mode de nucléation au mode d'accumulation. Les particules provenant de la nucléation possèdent un temps de vie très court (de quelques minutes à quelques heures) dans l'atmosphère et tendent très rapidement à former des particules plus importantes en taille (mode d'accumulation).

Le mode grossier correspond aux particules supermicrométriques ( $3 < D_p < 10 \mu\text{m}$ ). Ce mode est caractéristique des processus d'émissions de poussières terrigènes entraînées par les vents de surface (processus mécaniques de remise en suspension des poussières désertiques, volcaniques ou des embruns marins). Leurs durées de vie est de l'ordre de quelques heures à quelques jours et peuvent être observables lors de phénomènes de fortes concentrations. Pour l'étude de l'aérosol atmosphérique et de la qualité de l'air on distingue 3 tailles de particules classées selon leur taille :  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  et  $\text{PM}_1$ . Ainsi on note  $\text{PM}_x$  (« Particulate Matter » en anglais) la masse d'aérosol possédant un diamètre aérodynamique inférieur à « x »  $\mu\text{m}$ . La majorité des études actuelles sur la qualité de l'air étudient ces 3 tailles de particules. Mais de plus en plus d'études s'orientent vers la caractérisation de l'aérosol dans son mode ultrafin ( $D_p < 1 \mu\text{m}$ ) en raison de l'impact potentiellement plus important des particules ultrafines sur la santé humaine.

Le transfert vers d'autres compartiments environnementaux des particules en suspension dans l'air se fait majoritairement par sédimentation (dépôts secs) ou par lessivage de l'atmosphère lors des épisodes de précipitation de neige ou de pluie (dépôts humides). Lors de dépôts humides, plusieurs processus faisant appels aux particules sont mis en jeu. Les particules sont à la base de la formation des nuages en jouant le rôle de noyau de condensation des premières fines gouttelettes d'eau (CCN) qui par la suite peuvent devenir plus importantes et se transformer en pluie. Les particules peuvent subir de nombreuses collisions avec ces gouttelettes. Lors de l'impact, il s'opère une incorporation par dissolution dans la phase aqueuse des polluants se trouvant dans ces particules. L'incorporation des plus fines particules ( $D_p < 0,1 \mu\text{m}$ ) dans les gouttelettes d'eau résulte souvent de phénomène de

diffusion brownienne. Alors que les plus grosses particules vont être impactées par des phénomènes d'inertie ou d'interception par d'autres particules. Une grande partie de la matière particulaire et des polluants de l'atmosphère sont entraînés rapidement au sol (quelques heures). Ce processus est appelé lessivage ou « wash-out » en anglais.

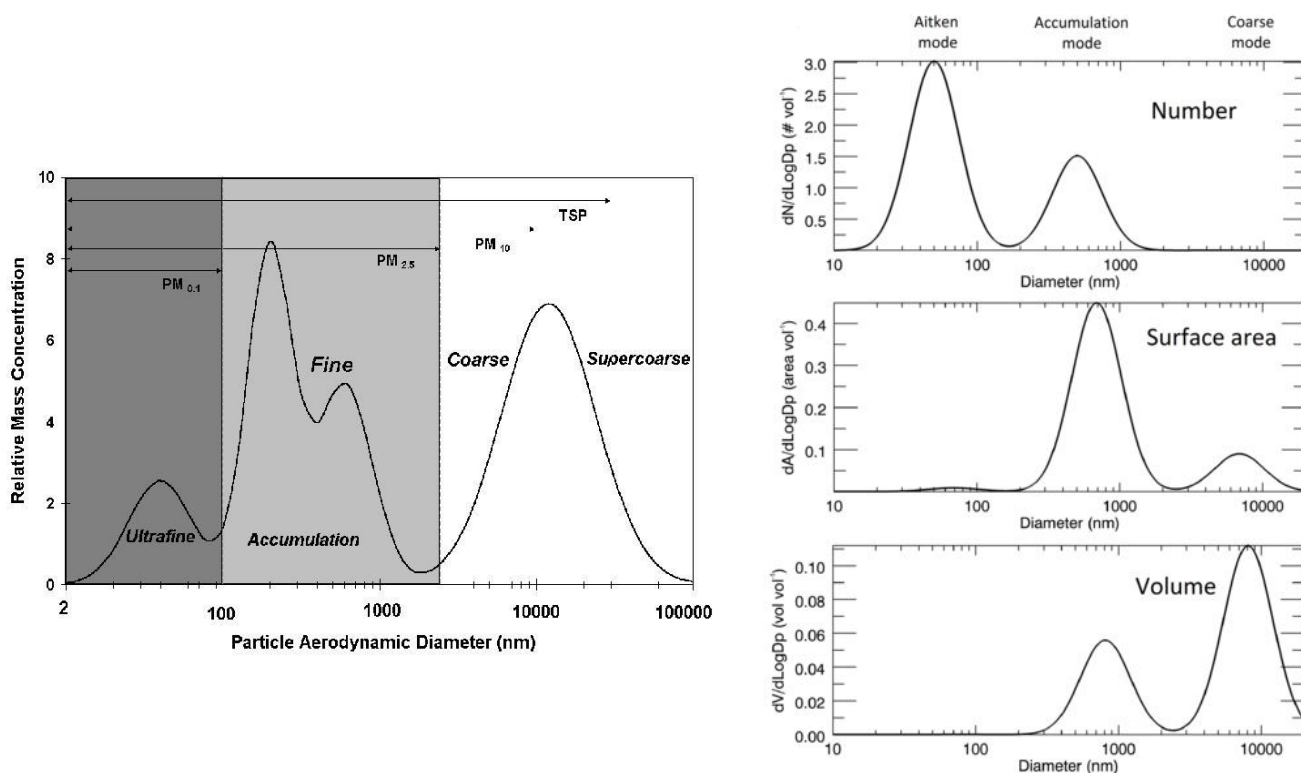


Figure 3 : Distribution en masse, en nombre, en surface et en volume selon la taille des particules dans l'aérosol atmosphérique ([224], [225]).

A l'inverse, les dépôts secs sont des processus beaucoup moins rapides. Ils résultent de l'action de la gravité sur l'ensemble des espèces présentes dans l'atmosphère (gazeuses ou particulaires). Les vitesses de dépôts secs varient selon les polluants et les conditions aérologiques (stabilité atmosphérique) ou encore le type de surface impacté. En effet, les particules fines ont une vitesse de dépôt de l'ordre de  $0,1 \text{ cm.s}^{-1}$  alors qu'une espèce soluble comme l'acide nitrique peut atteindre des vitesses de l'ordre de plusieurs  $\text{cm.s}^{-1}$  pendant la journée. De même les vitesses de dépôts sont plus importantes en milieu urbain qu'en rase campagne en raison de la plus grande surface spécifique exposée ([104]). L'ensemble de ces processus, fait que le comportement physique d'une particule et par extension des composés qui la composent, dépendent d'un grand nombre de paramètres qu'il faut pouvoir évaluer.

### 2.1.2. Caractéristiques chimiques

L'aérosol atmosphérique est composé d'une multitude de familles chimiques organiques et inorganiques. Sa composition chimique varie selon la nature de l'aérosol et selon les différents processus physico-chimiques se déroulant dans l'atmosphère pendant son transport. L'étude de la composition chimique de l'aérosol permet de renseigner les sources ainsi que les processus d'évolution des concentrations en particules observées sur un site

d'analyse. La complexité de l'aérosol rend sa caractérisation chimique fastidieuse et la nécessité d'utiliser un grand nombre d'appareils de mesures. Dans la suite de ce paragraphe, est décrite brièvement la composition globale de l'aérosol atmosphérique.

De nombreuses études existent dans la littérature sur la caractérisation fine de la composition des aérosols de fond ruraux et urbains en proximité de source ou encore naturels comme les aérosols marins ([64], [97], [193]). La figure 4, ci-dessous, montre clairement que plus les sources d'émissions sont proches, plus la quantité massique de particule augmente. De même la composition de l'aérosol varie significativement entre un aérosol naturel et celui prélevé en proximité routière. L'aérosol naturel est principalement constitué d'espèces non-carbonées comme les espèces ioniques, les métaux et éléments traces. Cette fraction est généralement la fraction majoritaire de l'aérosol pouvant atteindre jusqu'à 90% de la masse des PM dans l'aérosol marin ([97]). Les anions et cations sont majoritairement les sulfates, les nitrates, les chlorures et l'ammonium, le sodium, le potassium et le magnésium respectivement. Certains aérosols naturels peuvent avoir une part importante d'autres cations comme le calcium qui est principalement constitutif des aérosols de remise en suspension des sols. De même certains métaux peuvent être caractéristiques de sources d'émissions anthropiques comme les sources du trafic maritime pour le nickel et le vanadium ([264]) ou encore le fer, le plomb, le zinc et le cuivre pour les sources industrielles ([195]).

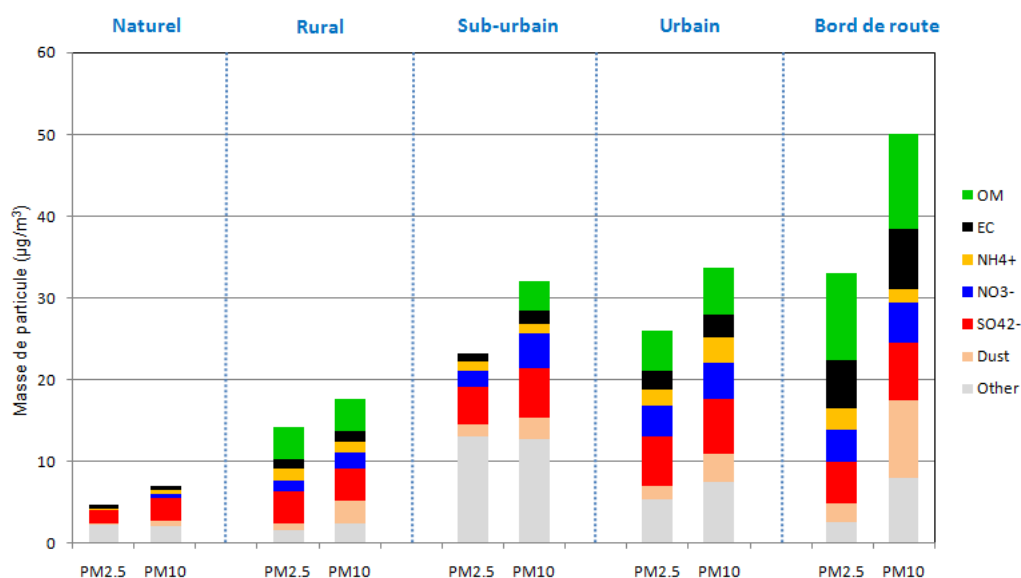
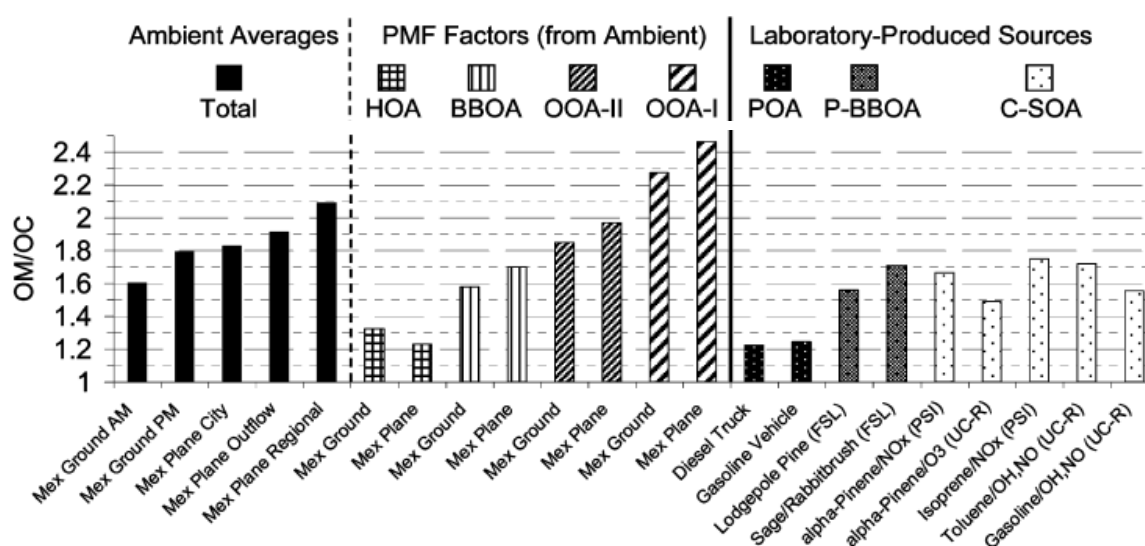


Figure 4 : Composition chimique de l'aérosol particulaire en PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>10</sub> sur différentes typologies de sites Européens (adaptée de [193]).

L'aérosol « anthropisé » est caractérisé par une forte présence de la matière carbonée provenant de l'ensemble des processus d'émissions des activités humaines. Cette fraction carbonée est constituée de la matière organique notée OM (« Organic Matter » en anglais) et du carbone élémentaire ou carbone suie noté EC (« Elemental Carbon »). Cette matière carbonée peut représenter jusqu'à 80% de la masse de matière particulaire sur des sites urbains ou ruraux ([111]).

L'OM est constitué d'un grand nombre de composés plus ou moins complexes. Sa quantification peut se faire de manière indirecte par la mesure du carbone organique (OC) impacté sur des filtres quartz exprimée en  $\mu\text{g}$  d'atome de carbone par mètre cube d'air prélevé. Les premières valeurs de ratio OM-OC ont été déterminées sur des prélèvements haut-débits sur filtre en 1977 aux Etats-Unis ([277]). Mais les incertitudes de ces valeurs liées à la technique de prélèvement et d'analyse étaient grandes. Par la suite, la ré-estimation de ce ratio sur des sites urbains et ruraux, a été effectuée ([255]). Une valeur de 1,6 et 2,1 est préconisée pour ces différents types de sites respectivement. La détermination du ratio entre OM et OC est à présent directement accessible grâce au développement des mesures en ligne par Aerosol Mass Spectrometry (AMS). Ces résultats ont confirmés les valeurs de ratio préconisées pour les différentes typologies de sites (*Figure 5*). L'application de ces ratios déterminés par AMS selon les sources de l'aérosol permet d'estimer indirectement la fraction organique OM à partir de la mesure du carbone organique OC sur des filtres de prélèvement. L'application de ce facteur permet de prendre en compte le degré de fonctionnalisation de la matière organique hydrogénée et oxygénée ([174]).



*Figure 5* : Ratio OM/OC par mesure en ligne AMS de différents aérosols ambiants, facteurs de sorties AMS/PMF à Mexico et mesures en laboratoire de différentes sources d'émissions ([2]).

Selon les sources d'émissions ce ratio change comme le montre la figure 5 ci-dessus. Un ratio de 1,29 est obtenu pour les émissions véhiculaires diesel et de 1,7 pour les émissions de combustion du bois. Dans la littérature, de nombreux autres ratios OM-OC sont déterminés en air ambiant. Ces ratios varient selon les différentes sources d'émissions et les saisons entre 1,2 et 2,1. Les ratios OM-OC déterminés en été et en hiver sont généralement plus élevés que ceux mesurés au printemps et en automne. Ces différences s'expliquent par l'augmentation de la part secondaire de l'OM en été (augmentation de la réactivité atmosphérique) et de la combustion du bois en hiver (fonctionnalisation plus importante de l'OM dans ce type d'émission) ([188]). Cette fraction fortement fonctionnalisée est appelée HULIS pour « Humic-Like Substances » et peut influencer fortement le ratio OM-OC. La fraction HULIS est constituée de composés semblables aux substances humiques contenues

naturellement dans les eaux et les sols. Ces composés appartiennent à la fraction soluble de l'aérosol organique notée WSOC (« Water -Soluble Organic Carbon » en anglais) et se distingue de la fraction insoluble (WISOC). Ces composés sont fortement émis lors de la combustion du bois ([17], [100]) et peuvent être générés lors de processus photochimiques en hiver et en été ([5], [82]). Une étude récente a mis en évidence la prédominance des sources primaires d'HULIS en hiver et des sources secondaires en été sur différents sites urbains ([16]).

Le carbone élémentaire ou carbone suie (EC) est la partie réfractaire de la fraction carbonée de l'aérosol. Il est constitué d'atome de carbones sous formes graphitiques majoritairement ([224]). Il est émis dans l'atmosphère par les processus de combustion de la matière fossile ou de la biomasse. L'EC est donc en plus forte proportion en proximité des sources d'émissions anthropiques (*Figure 4*). Dans l'atmosphère ce composé est considéré comme inerte car résistant à l'ensemble des processus physico-chimiques qui peuvent avoir lieu. Toutefois, l'oxydation de ce composé est possible, sous certaines conditions atmosphériques ([60]). Mais généralement, l'EC n'évolue que très peu entre l'émission et les différents sites de prélèvement. Les propriétés de stabilité thermique de l'EC sont utilisées afin de séparer et quantifier le carbone élémentaire (EC) du carbone organique (OC). La méthode utilisée est dite thermo-optique car elle utilise une montée en température allant jusqu'à 870°C et une correction optique du biais d'analyse de la transformation d'une part de l'OC en EC ([46]). De plus, des méthodes optiques ont été développées pour l'analyse du carbone suie. Le constituant chimique quantifié est appelé « Black Carbon » ou BC lors de la quantification par méthode optique en référence à la notion de couleur du carbone suie présent dans l'aérosol ([273]). Il est nécessaire de préciser que cette mesure du BC n'est pas strictement équivalente à la mesure thermo-optique (mesure de l'EC) car elle prend en compte une part du carbone organique qui possède des propriétés optiques proches du carbone élémentaire appelée « Brown Carbon » ou BrC. De plus, ces méthodes peuvent être applicables pour des mesures en continu du BC, ce qui leur confère un avantage certain par rapport aux méthodes thermo-optiques. Mais ces mesures reposent sur un certain nombre d'hypothèses et de corrections non triviales à appliquer qui sont, encore actuellement, en discussion dans la communauté scientifique ([50]). Les quantités émises d'EC varient selon les types de combustion (combustion de la biomasse et combustion de matière fossile) et selon les combustibles utilisés (essences de bois par exemple). Cette spécificité d'émission permet de définir des ratios caractéristiques en EC et OC afin de différencier les principales sources d'émissions dans l'atmosphère. Les émissions de combustion de la matière fossile comme les émissions véhiculaires ont des ratios EC/OC élevés en raison d'une part importante de carbone élémentaire ([206]) alors que des émissions de la combustion du bois vont avoir des ratios EC/OC plus faibles ([73]). De même l'identification d'un aérosol biogénique par rapport à un aérosol anthropique peut s'effectuer par l'analyse des ratios EC/OC et OM/OC. Au Canada, une étude a mis en évidence récemment, que les masses d'airs fortement impactées par les émissions primaires d'aérosol avaient des ratios EC/OC élevés avec la présence importante d'espèces anthropiques comme l'EC et les sulfates. A l'inverse, certains panaches provenant du nord du Canada donc peu anthropisés ont des ratios EC/OC faibles avec de faibles valeurs d'EC caractéristiques des aérosols biogéniques constitués de composés plus fonctionnalisés avec un temps de vie plus long ([41]).

## 2.2. Les composés organiques de l'aérosol: entre POP et traceurs

Un grand nombre de composés organiques constituent l'aérosol atmosphérique. Ces composés organiques sont des composés chimiques complexes qui sont émis dans l'environnement par un ensemble de processus d'émissions encore largement étudiés. D'une certaine manière, ils sont donc des marqueurs de source. On distingue parmi eux les polluants organiques persistants (POP) qui sont quantifiés dans les différents compartiments environnementaux. Ces POP sont caractérisés par leurs propriétés toxiques, de bioaccumulation, de persistance dans l'environnement et de transport longue distance. Un ensemble de composés chimiques répond à ces 4 critères comme les dioxines/furanes, les HAP et polychlorobiphényle/hexachlorobenzène (PCB/HCB). Mais d'autres composés ne sont pas considérés comme des polluants mais comme des indicateurs de source de pollution. Ces composés sont appelés « traceur de source » comme le lévoglucosan, qui est actuellement, le traceur univoque de la combustion de biomasse. Dans la suite de ce paragraphe est détaillé, plus précisément l'ensemble des composés organiques spécifiés dans ce travail de thèse à savoir : les HAP méthylés et HAP soufrés, les hopanes, les n-alcanes et les sucres anhydres.




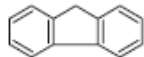
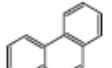
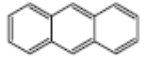
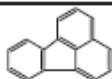
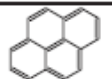
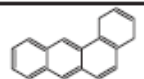
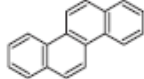
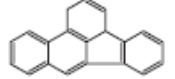
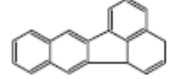

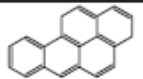

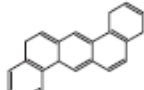

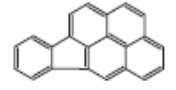
### 2.2.1. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Ce sont des composés chimiques constitués d'un ensemble d'atomes de carbone et d'atomes d'hydrogène organisés en au moins deux cycles benzéniques (noyaux aromatiques). En théorie, le nombre de composés de la famille des HAP est estimé à plus de 1000 mais seulement environ 150 composés ont été identifiés dans l'air ambiant ([132]). Les HAP sont émis par les processus de combustion incomplète de la matière organique d'origine fossile ou biomasse comme la combustion du bois. Depuis 80 ans, ces composés sont extrêmement étudiés en raison de leur caractère cancérigène, mutagène et leur persistance dans l'environnement. Grâce à leur importante persistance, ils sont détectés dans tous les compartiments environnementaux. On peut classer leurs sources d'émissions en deux familles : les sources pétrogéniques (provenant du pétrole) et pyrolytiques (processus de combustion). Les sources majoritaires sont les sources pyrolytiques anthropiques qui sont liées aux activités humaines à l'opposé des sources pyrolytiques naturelles comme le volcanisme ou les feux de forêts.

A partir de 1995, seize<sup>3</sup> de ces composés ont été classés comme prioritaires par l'agence de protection de l'environnement Américaine (US-EPA) (*Figure 6*). Ces composés ont été choisis pour plusieurs raisons : (1) il y a un plus grand nombre de travaux et d'informations à leurs sujets, (2) ils sont soupçonnés d'avoir des effets nocifs sur la santé et ces effets apparaissent comme représentatifs de l'ensemble de la famille des HAP, (3) ces composés ont été détectés à des plus fortes concentrations que d'autres HAP et donc (4) les populations sont potentiellement plus fortement exposées à ces 16 composés ([165]).

---

<sup>3</sup> les 16 HAP de l'US-EPA : Naphtalène, Acénaphthylène, Acénaphtène, Fluorène, Anthracène, Phénanthrène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Indéno(123-cd)pyrène, Dibenzo(ah)anthracène, Benzo(ghi)pérylène.

 <i>naphthalene*</i> $C_{10}H_8$	 <i>acenaphthylene (D)</i> $C_{12}H_8$	 <i>acenaphthene</i> $C_{12}H_{10}$
 <i>fluorene (D)</i> $C_{13}H_{10}$	 <i>phenanthrene (D)</i> $C_{14}H_{10}$	 <i>anthracene (D)</i> $C_{14}H_{10}$
 <i>fluoranthene (D)</i> $C_{16}H_{10}$	 <i>pyrene (D)</i> $C_{16}H_{10}$	 <i>benzo[a]anthracene (B2)</i> $C_{18}H_{12}$
 <i>chrysene (B2)</i> $C_{18}H_{12}$	 <i>benzo[b]fluoranthene (B2)</i> $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[k]fluoranthene</i> $C_{20}H_{12}$
 <i>benzo[j]fluoranthene</i> $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[a]pyrene (B2)</i> $C_{20}H_{12}$	 <i>benzo[e]pyrene</i> $C_{20}H_{12}$
 <i>dibenz[a,h]anthracene (B2)</i> $C_{22}H_{14}$	 <i>benzo[g,h,i]perylene (D)</i> $C_{22}H_{12}$	 <i>indeno[1,2,3-c,d]pyrene (B2)</i> $C_{22}H_{12}$

nd PAHs. \*Not included in priority list; D (not listed as to human carcinogenicity); B2 (probable

Figure 6 : Structure chimique des HAP classés prioritaires par l'US-EPA ([197]).

Dans l'atmosphère, ils sont simultanément présents sous forme gazeuses et/ou particulaires selon leur pression de vapeur saturante respective et donc de leur masse moléculaire. Pour les HAP semi-volatils, cette pression de vapeur est comprise entre  $10^{-6}$  et  $10^{-2}$  Pascal. En première approximation, on considère les HAP ayant un nombre de cycle supérieur à 5 et inférieur à 2 noyaux benzéniques comme respectivement totalement particulaires et totalement gazeux. Les autres composés se trouvant entre ces deux extrêmes sont considérés comme semi-volatils et peuvent se répartir dans les deux phases gazeuses et particulaires. Cette répartition dépend d'un ensemble de paramètres comme l'humidité, la température, la qualité de la matière organique adsorbée à la surface des particules ou encore le diamètre aérodynamique des PM ([90], [166]).

La formation de ces composés à l'intérieur des processus de combustion fait encore l'état de nombreux sujets de recherche ([200]). Les deux principaux processus de formation des HAP sont la pyrosynthèse et la pyrolyse de la matière organique. La formation de composés HAP légers (faibles masses moléculaires) par pyrosynthèse et pyrolyse se produit à partir de températures supérieures à  $500^{\circ}\text{C}$ . Les liaisons C-C et les liaisons C-H des composés



organiques présents dans la combustion se fragmentent sous l'effet de la température en des espèces radicalaires instables. Ces espèces réagissent très vite avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau et du  $\text{CO}_2$ . Mais une partie d'entre eux réagissent ensemble pour former des composés de plus en plus complexes (Figure 7). Il est suggéré 3 types différents de mécanismes qui peuvent avoir lieu, conduisant à la formation de HAP : des réactions de cycloadditions de type Diels-Alder, des réactions rapides radicalaires et des réactions ioniques. Ces différentes réactions s'effectuent très rapidement et sont les amorces des processus de formation des particules.

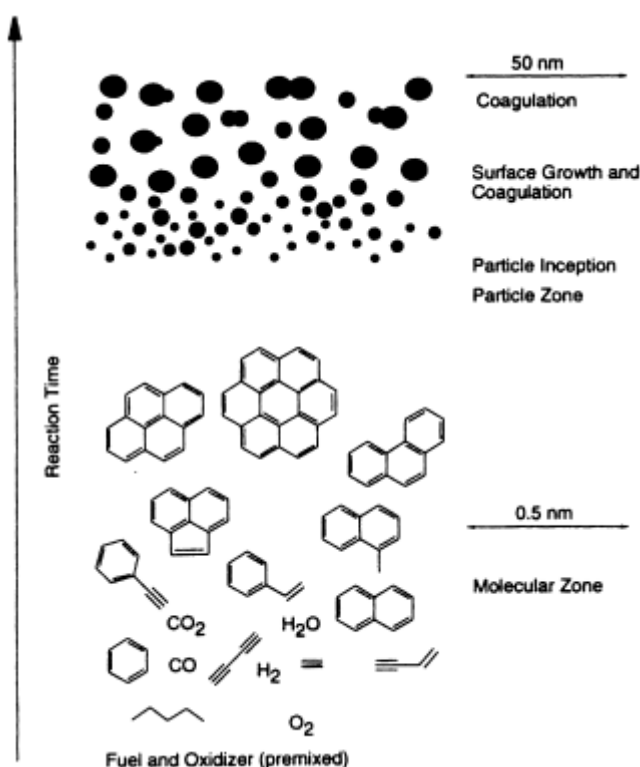


Figure 7 : Schéma de formation des HAP lors des processus de combustion ([200]).

Les HAP possèdent une certaine réactivité dans l'atmosphère. Ils sont sensibles aux réactions d'oxydations et aux réactions radicalaires qui peuvent avoir lieu dans l'air ambiant. Plusieurs processus en phase gazeuse et phase particulaire sont recensés. Les HAP peuvent réagir avec de nombreux réactifs radicalaires comme les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) et nitrate ( $\text{NO}_3^\bullet$ ), le dioxyde d'azote ou encore l'ozone ([120]). L'étude de ces réactions est primordiale pour la compréhension des niveaux de HAP et de leurs dérivés dans l'atmosphère. En effet, certains composés nitrés ou oxygénés peuvent provenir de la dégradation de HAP parents par les radicaux produits durant la journée ([3]). Le benzo(a)pyrène est le HAP particulaire considéré comme le plus réactif photo-chimiquement, contrairement au benzo(b)fluoranthène qui est considéré comme le plus stable dans l'air ambiant. L'étude de ratio entre HAP permet d'effectuer un premier diagnostic des processus et sources d'émission mis en jeu dans l'atmosphère d'un site d'étude. Par exemple l'étude du ratio entre le B(a)P et le B(e)P ou B(k)F permet de suivre le vieillissement de l'aérosol au cours du temps ([168]). Ce type d'approche à l'aide de ratios, est détaillé dans la partie 2 de ce chapitre.

### 2.2.2. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques substitués

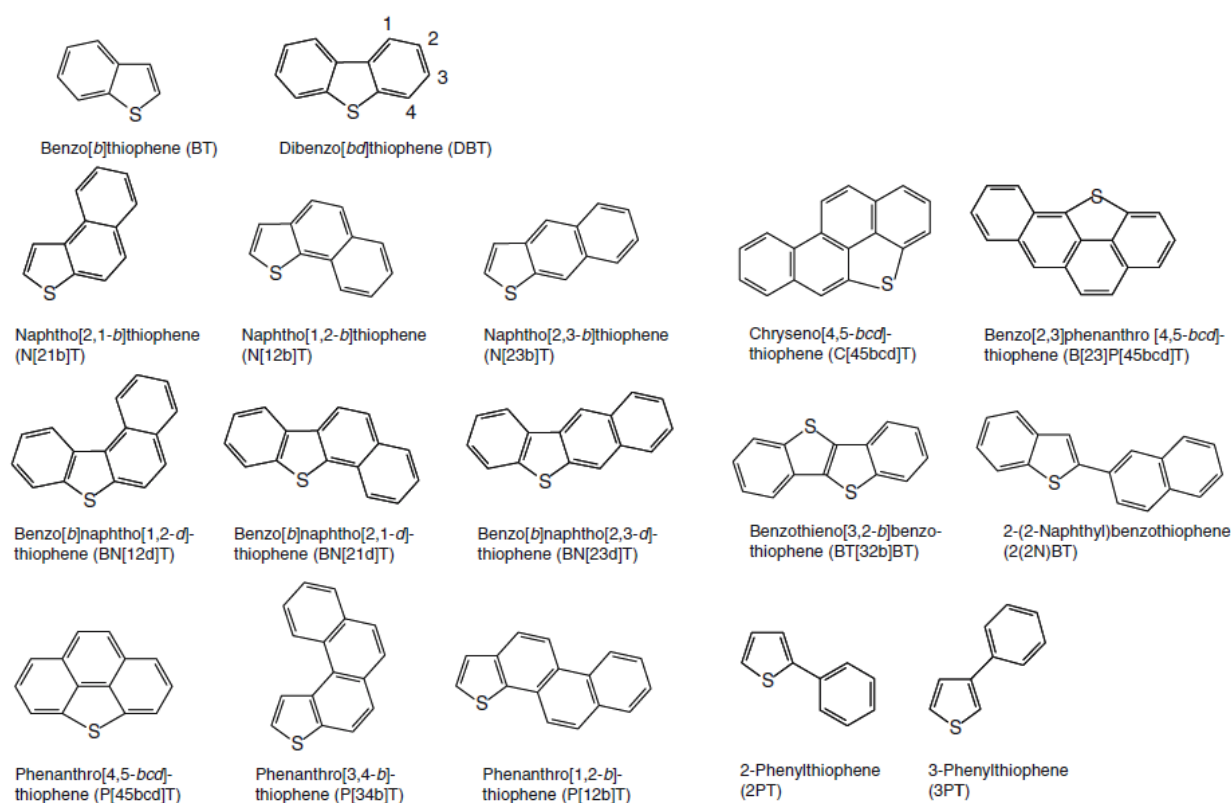
Les hydrocarbures aromatiques polycycliques substitués sont des composés HAP ramifiés. Ils sont co-émis dans l'atmosphère par la plupart des sources émettrices de HAP. Les propriétés physico-chimiques de ces composés sont très similaires à leurs composés HAP parents. Ils se répartissent dans l'atmosphère entre une phase gazeuse et une phase particulaire. Dans la littérature, les composés les plus étudiés et quantifiés sont les composés monosubstitués : méthyl-naphtalène et méthyl-phénanthrène (MethPhe)/méthyl-anthracène (MethAn). Ces composés ont une évolution similaire avec leurs HAP parents mettant en évidence leurs similitudes de source d'émission dans l'air ambiant ([61], [62]). Les HAP méthylés sont utilisés pour différencier certains types de sources d'émissions. Effectivement, les processus pyrogéniques émettant des HAP sont généralement non émetteurs de composés alkylés et méthylés, à la différence des sources pétrogéniques ([291], [292]). Les composés HAP méthylés permettent une distinction entre les sources de combustions mobiles ([26]). Les composés substitués avec une masse moléculaire plus élevée comme les méthyl-fluoranthène (MethFla)/méthyl-pyrène (MethPyr) ont des facteurs d'émissions plus élevés pour les véhicules à moteur diesel que pour ceux à essence, ce qui permet potentiellement une séparation de ces types de combustion. Le ratio entre le 4,5 méthylène-phénanthrène et la somme des 4 isomères méthyl-phénanthrène permet de discriminer la source de combustion de coke et de charbon avec les autres sources de combustion fossile. Le ratio caractéristique tend vers la valeur 3 pour les sources de combustion de coke et de charbon ([233]). L'évolution saisonnière des concentrations en méthyl-phénanthrène avec une augmentation en période chaude serait liée à l'évaporation des pétroles imbrulés ([140]). La présence de ces composés dans ce profil de source avait déjà été mise en évidence dans la littérature et permet une meilleure identification à partir des modèles récepteurs ([26], [232]). L'importante présence de méthyl-phénanthrène/anthracène dans les profils de sources déterminés par l'approche de déconvolution des sources de type PMF, a permis d'attribuer ce facteur à la source évaporation de pétrole imbrulé à la surface des routes ([243]). Mais l'évolution des ratios (MethPhe/Phe) et ((MethFla+MethPyr)/(Fla+Pyr)) avec l'éloignement à la source, la réactivité pendant le transport et la nature des particules, rendent difficile l'identification seule de cette source par ces composés ([232]).

Les mécanismes de formation de ces composés restent encore incertains. Un mécanisme de méthyl-addition/cyclisation (MAC) amorcé par le radical méthyl ( $\text{CH}_3^\bullet$ ) a été proposé ([229]). L'étude de la cinétique en phase gazeuse montre la possible réactivité des HAP parents avec ce radical pour former des HAP ramifiés et/ou continuer la cyclisation et former des HAP de masses moléculaires plus élevées. Ils sont donc potentiellement réactifs et éventuellement traceurs d'une certaine réactivité chimique à l'intérieur de l'aérosol.

### 2.2.3. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Soufrés (HAPS)

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques soufrés constituent une classe importante de contaminants dans l'environnement. Ce sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques possédant un hétéroatome de soufre (*Figure 8*). En raison de la présence d'un hétérocycle, ces composés sont considérés comme potentiellement plus nocifs pour la santé et l'environnement que leur HAP correspondant. Des travaux récents ont été menés sur les mécanismes de métabolisation du phénanthro(3,4-b)thiophène par les microsomes de rongeurs et de personnes fumeuses et non fumeuses ([280]). Ces études ont permis de mettre en évidence que les composés formés lors de la métabolisation étaient principalement des

sulfones et des thiols. Dans ces études, la présence de ces produits dans les organismes biologiques montre le caractère mutagène plus important du composé thiophénique par rapport à son HAP correspondant : le benzo(c)phénanthrène. Ces composés sont fortement persistants dans l'environnement et bioaccumulateurs. Ils sont naturellement présents dans la matière organique fossile et sont quantifiés dans une grande variété de matrice : au sein de la matière organique non conventionnelle comme les huiles de schistes ([11]), les goudrons de houilles ([96]), le pétrole brut ([88], [160]), les huiles lubrifiantes de moteurs ([77]) ou encore à l'intérieur d'extraits liquides de charbon ([87], [149]). Depuis de nombreuses années, ces composés sont détectés et quantifiés dans tous les compartiments environnementaux ([8], [86], [154]). Ces composés sont très utilisés en géochimie pétrolière pour l'estimation de la maturation des goudrons pétroliers et la détermination de l'origine géographique des couches pétrolifères ([44], [96]).



**Figure 8 :** Description des principaux hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Soufrés (HAPS) (modifiée ([8])).

A l'intérieur du compartiment atmosphérique, ils sont émis par un nombre de processus de combustion plus restreint que les HAP. Les HAPS sont donc des composés plus spécifiques à un ensemble de source de combustion. Ils sont détectés en quantités significatives dans les émissions de combustion de la lignite ([246], [251]), du gaz naturel ([208]), du pétrole brut ([135]), dans la fumée de cigarette ([204]) ou encore la combustion des pneus ([271]). Dans l'air ambiant, ces composés se répartissent entre la phase gazeuse et la phase particulaire selon leur tension de vapeur respective. Le composé le plus abondant en phase particulaire est le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)). Il est quantifié dans de nombreuses atmosphères urbaines ([95], [142], [210]) mais n'est pas détecté sur des sites ruraux qui sont plus éloignés des sources d'émission ([152]). Les concentrations observées

dans l'air ambiant de BNT(2,1) varient énormément en fonction de la proximité des sources. On constate des concentrations dans l'air de l'ordre de 0,04 ng.m<sup>-3</sup> à 0,7 ng.m<sup>-3</sup> sur différents sites urbains en Europe ([210], [240]) et aux Etats-Unis ([130]). Des concentrations en BNT peuvent être quantifiées jusqu'à des valeurs voisines de 3 µg.m<sup>-3</sup> en air intérieur sur des sites industriels de production d'anode de carbone ([180]) et de production d'aluminium ([18], [19]). D'importants facteurs d'émissions ont été déterminés pour ces composés dans les émissions véhiculaires directes et plus particulièrement les émissions des véhicules diesel ([141], [196], [245]). Avec la présence de soufre dans les carburants, les HAPS sont très vite devenus des traceurs moléculaires des émissions des véhicules diesel ([219], [218]). Les émissions de HAPS sont différentes selon le type de carburant brûlé. Les carburants diesels émettent normalement plus de HAPS que les essences. On peut noter dans la littérature l'utilisation de ratios spécifiques entre HAP soufrés et HAP pour distinguer les émissions véhiculaires provenant des véhicules à moteur diesel et essence ([37], [129]). Plusieurs études de répartition des sources de PM utilisent le BNT(2,1) comme traceur des émissions véhiculaires directes dans les modèles récepteurs comme le « Chemical Mass Balance » (CMB) ([169]) ou par analyses factorielles ([95], [129]). Cette source d'émission mobile tracée par ces composés peut atteindre 15% des émissions véhiculaires de PM<sub>2.5</sub> à Fairbank en Alaska.

L'utilisation de ces composés comme traceurs des émissions véhiculaires est à prendre avec précaution. Effectivement, l'évolution des méthodes de traitements des pétroles et l'utilisation de systèmes catalytiques plus performants modifient leurs répartitions dans ces émissions ([35]). Comme le montre le tableau 1, depuis 2003, les normes européennes sur les taux de soufres dans les carburants (Directives 2003/17/EC) tendent vers une disparition du soufre avec une norme actuelle à 10 ppm ([178]).

Tableau 1 : Concentrations moyennes en soufre dans les carburants en EU depuis 2001<sup>4</sup>

EU	Concentration moyenne en soufre, en ppm								
Carburant/ Année	2001	2002	2003 (1)	2004 (1)	2005 (1)	2006 (2)	2007 (3)	2008 (3)	2009 (3)
Essence	68	51	37	38	19	18	18	14	6
Diesel	223	169	125	113	25	22	23	18	8

(1) sans prise en compte des données de la France

(2) sans prise en compte des données de Malte

(3) sans prise en compte des données du Luxembourg

De nombreux procédés de désulfurisation sont mis en place pour répondre à cette norme comme les procédés d'oxydation (ODS) ou d'hydrodésulfurisation (HDS). Les procédés d'oxydation transforment les thiophènes en sulfone principalement, en oxydant fortement l'atome de soufre ([110]). Récemment des procédés plus « vert » ont été développés par l'utilisation de bactéries pour la biodésulfurisation des pétroles bruts ([139]). Cette connaissance de la dégradation des HAPS par les bactéries n'est pas récente. Des travaux dans ce domaine ont été menés mettant en évidence la biodégradation des composés HAPS par certaines bactéries présentes dans les pétroles. Ces bactéries provoquent la formation de composés soufrés plus lourds à partir de composés de masses moléculaires plus

<sup>4</sup> 8<sup>ième</sup> rapport annuel de la commission Européenne paru le 23 mars 2012, concernant les carburants utilisés pour le transport routier au sein de l'UE jusqu'en 2009, téléchargeable gratuitement à l'adresse : <http://ec.europa.eu/>.

faibles. Par exemple, les benzo(b)naphthothiophène peuvent être formés à partir du naphtho(2,1-b)thiophène par digestion bactérienne ([127]).

Les travaux du Professeur Andersson sur la dégradation photochimique du dibenzothiophène (DBT) en phase aqueuse ont pu montrer que ce composé était plus résistant à l'oxydation que le phénanthrène, son HAP correspondant ou que ces composés substitués ([9], [10]). Ce comportement est similaire à celui constaté lors de la photoxydation de pétrole brut. On remarque une augmentation de la stabilité entre le benzothiophène et le dibenzothiophène alors qu'une diminution de la stabilité est constatée avec l'augmentation du nombre de substituant (*Figure 9*) ([81]).

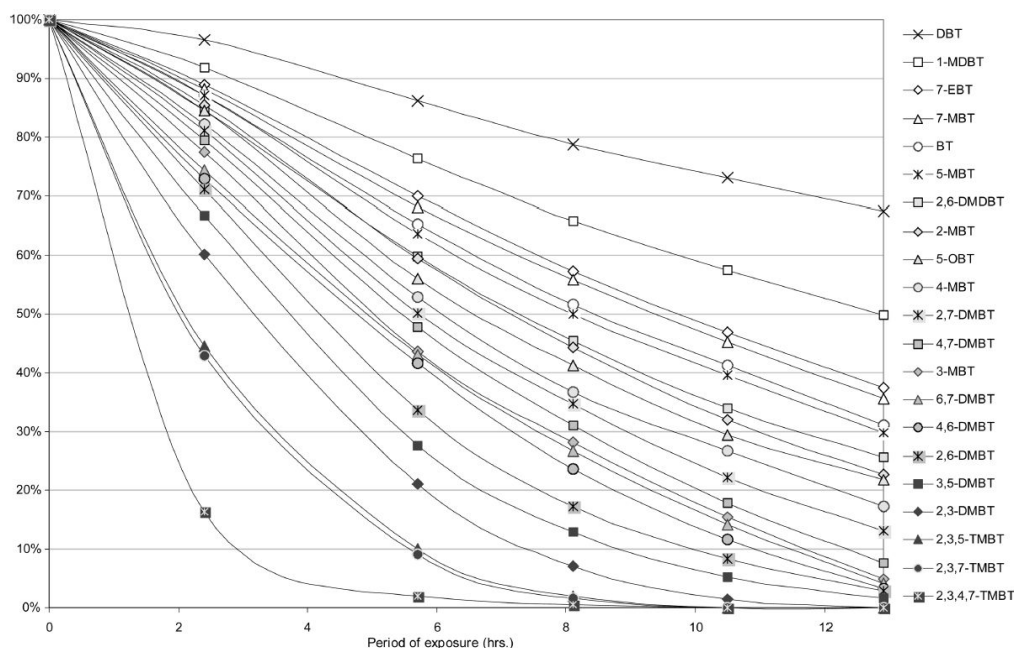


Figure 9 : Comparaison des vitesses de dégradations sous irradiation de différents HAPS<sup>5</sup> (Source : [24]).

D'autres études en phase gazeuse ont été faites sur des composés thiophéniques substitués comme le tétrahydrothiophène qui possède une certaine réactivité avec les radicaux nitrates ( $\text{NO}_3^\circ$ ) et hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ). Le bilan de ces travaux a permis d'évaluer la résistance de ces composés à l'oxydation. Les thiophènes sont visiblement plus résistants à l'oxydation que les furanes et les pyrroles. L'ensemble de ces études porte sur des composés HAPS de faible masse moléculaire ( $m/z=184$  pour le DBT) et essentiellement en phase gaz ou dissoute. Aucune publication à notre connaissance, ne rapporte l'étude de la dégradation photochimique en phase particulière des composés HAPS plus lourds comme le benzo(b)naphthothiophène ( $m/z=234$ ). Ce composé est donc actuellement, considéré comme stable dans l'atmosphère.

<sup>5</sup> BT= benzothiophène, DBT=dibenzothiophène, MDBT=méthyl-dibenzothiophène, DMDBT=diméthyl-dibenzothiophène, MBT=méthyl-benzothiophène, EBT=éthyl-benzothiophène, DMBT=diméthyl-benzothiophène et TMBT=triméthyl-benzothiophène.

#### 2.2.4. Les alcanes

Les alcanes identifiés et quantifiés dans l'aérosol organique sont des alcanes linéaires composés d'une chaîne aliphatique contenant majoritairement entre 12 et 37 carbones. Ces composés sont émis par un grand nombre de sources naturelles et/ou anthropiques. Ils sont présents dans les émissions de combustions de la matière fossile ([206]) ou dans les aérosols d'origines biogéniques, les pollens, les insectes et les micro-organismes (spores fongiques, champignons ou bactéries) ([143], [234]). Les chaînes aliphatiques font parties de la matière lipophile appelée cire épicuticulaire qui recouvre la cuticule des plantes et des insectes diminuant ainsi leur mouillabilité (caractère perlant de certaines plantes). Généralement, on observe des chaînes carbonées  $>C_{22}$  pour les cires végétales avec une prédominance des alcanes à nombre de carbones impairs :  $C_{29}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{33}$  ([4], [183]). La signature chimique de  $C_{12}$  à  $C_{37}$  change selon la source d'émission ([217]) mais des facteurs de confusions peuvent apparaître. Par exemple, cette prédominance des carbones impairs par rapport aux carbones pairs pour  $>C_{27}$  est aussi observée lors des combustions d'énergie fossile comme le gaz naturel ([208]).

Le CPI (Carbon Preference Index) et l'indice WAX sont deux outils diagnostiques permettant d'obtenir des informations sur les sources des chaînes aliphatiques. Le CPI est défini comme le ratio des concentrations entre les espèces à nombre de carbone impair et les espèces à nombre de carbone pair. Il est possible de définir 3 CPI selon les sources d'émissions :

$$CPI_{total} = \sum (C_{13} - C_{35}) / \sum (C_{12} - C_{34})$$

$$CPI_{petrog \text{ éniq}} = \sum (C_{13} - C_{25}) / \sum (C_{12} - C_{24})$$

$$CPI_{biog \text{ éniq}} = \sum (C_{25} - C_{35}) / \sum (C_{24} - C_{34})$$

Les CPI d'alcanes provenant de sources végétales (prédominances carbones impairs) sont supérieurs aux CPI des sources de combustion de la biomasse et des énergies fossiles. Typiquement, un CPI  $> 6$  signifie une source d'émission biogénique alors qu'un CPI autour de la valeur 1 est caractéristique de la combustion de dérivés du pétrole. La combustion de biomasse possède un CPI se trouvant entre ces deux bornes donc compris entre 2 et 5 selon les types de biomasse brûlés ([236]).

L'indice WAX permet de déterminer la part de la fraction biogénique (cires végétales) des alcanes à partir de la distribution des homologues pairs et impairs ([119], [237]), L'hypothèse est basée sur le constat qu'un enrichissement en composés à nombre de carbone impair provient d'une contribution biogénique. La formule pour déterminer l'indice WAX d'un alcane  $C_n$  est la suivante :

$$WAX C_n = [C_n] - \frac{1}{2} \times ([C_{n+1}] - [C_{n-1}])$$

En plus de ces variations de profils, une signature particulière apparaît en GC/MS sur des échantillons de proximité routière ou fortement influencés par des combustions de pétrole. Il est possible de constater en GC/MS une dérive importante de la ligne de base

(Figure 10). Cette déviation est communément appelée UCM pour « Unresolved Complex Mixture ». Elle contient un mélange complexe et difficilement séparable de nombreux hydrocarbures dont certains n-alcanes et n-alcanes ramifiés.

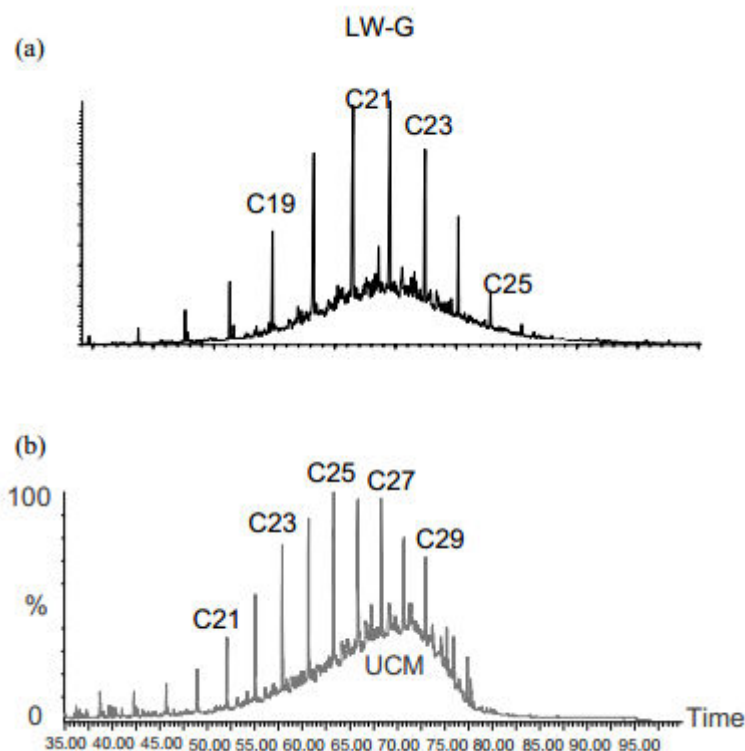


Figure 10 : Chromatogramme d'un échantillon de site urbain en GC/MS de la fraction aliphatique (a) phase gaz (b) phase particulaire (modifiée [23]).

Un ratio spécifique est parfois utilisé entre l'UCM et la somme des n-alcanes. Ce ratio évolue respectivement entre 2,3 et 3,9 pour la source de combustion du bois et celle du charbon ([118]). Pour l'estimation des sources mobiles, d'autres alcanes sont considérés comme traceurs spécifiques. Le pristane (2,6,10,14-tétraméthylpentadécane) et le phytane (2,6,10,14-tétraméthylhexadécane) sont deux alcanes ramifiés détectés dans les gaz d'échappement de véhicules diesel essentiellement. Ils sont utilisés comme traceur de source des émissions véhiculaires par certaines études de sources de la matière particulaire ([146], [184]).

#### 2.2.5. Les hopanes/stéranes

Les hopanes sont des composés triterpénoïques pentacycliques composés de 30 atomes de carbone. Les hopanes ( $C_{30}$ ) et les stéranes ( $C_{29}$ ) sont naturellement présents dans les couches géologiques mettant en évidence la présence de bactéries anaérobies qui transforment la roche sédimentaire en produit pétrolier (kérozène). Ces composés sont couramment utilisés en géochimie pétrolière afin d'évaluer le taux de maturation des roches-mères par rapport à celles des pétroles ([179]). Dans l'atmosphère, ils sont émis par les processus de combustion de cette matière fossile. Ils proviennent de la décomposition thermique des composés de la famille des stérols ([235], [270]). Ils sont considérés comme des traceurs de sources de la combustion des huiles lubrifiantes et des émissions véhiculaires directes ([76], [206]). Ils sont aussi présents dans la combustion du charbon ([170], [181]) et dans les émissions d'usine de fabrication de matériaux à base de coke ([275]). Ils se

retrouvent sous forme particulière dans l'aérosol atmosphérique. Les concentrations de ces composés et leurs distributions relatives dans l'atmosphère dépendent de leurs sources d'émissions. En effet, dans les émissions véhiculaires directes, les hopanes majoritaires sont le  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Norhopane et le  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Hopane ([93]) alors que dans les émissions de poêle à charbon les composés majoritaires sont le  $17\alpha(\text{H})$ -22,29,30-Trisnorhopane et le  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Norhopane (Figure 11).

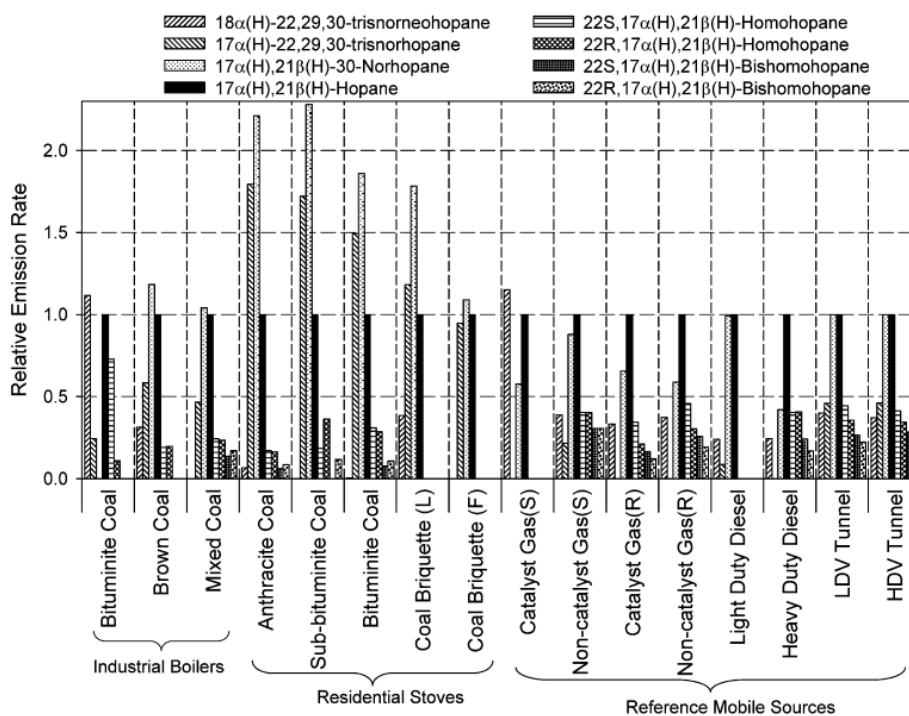


Figure 11 : Profils relatifs des hopanes par rapport au  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Hopane des différentes sources de combustion ([295]).

Des approches ratio-ratio peuvent être utilisées avec ces composés pour appréhender les sources d'émissions véhiculaires diesel ou essence. Par exemple, les approches ratio-ratio entre (Hopane/EC) et (Norhopane/EC) ou encore (S+R homohopane/norhopane) et (S+R bishomohopane/norhopane) sont souvent utilisées pour orienter le choix des profils de source d'émissions véhiculaires directes utilisés dans les approches de déconvolution des sources de type CMB ([248]). La stabilité de ces composés est encore en discussion actuellement. Dans la littérature, la plupart des hopanes sont considérés comme stables dans l'atmosphère, mais certaines évolutions des ratios en présence de concentrations importantes d'ozone laissent penser à une possible dégradation de ces composés en période estivale ([91]). De plus, l'utilisation exclusive de ces molécules comme traceurs véhiculaires est à prendre avec précaution en fonction des sites d'études car ces composés sont aussi émis par d'autres sources que celles véhiculaires comme certaines sources industrielles ([295]).

#### 2.2.6. Les monosaccharides anhydres

Les monosaccharides anhydres sont des produits de la pyrolyse de la cellulose et l'hémicellulose à des températures supérieures à  $300^{\circ}\text{C}$  ([226]). Le produit majoritaire est le lévoglucosan (1,6-Anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose) qui provient de la décomposition de la



cellulose principalement ([69], [164]). Deux isomères sont produits par le même procédé à partir de l'hémicellulose : le galactosan et le mannosan. De nombreuses publications ont pu mettre en évidence l'important facteur d'émission de ces composés dans les émissions de combustion de la biomasse. Ces composés ne sont actuellement pas détectés dans d'autres sources d'émission, ce qui justifie leurs utilisations comme traceurs principaux de cette source ([73], [74], [75], [112], [238]).

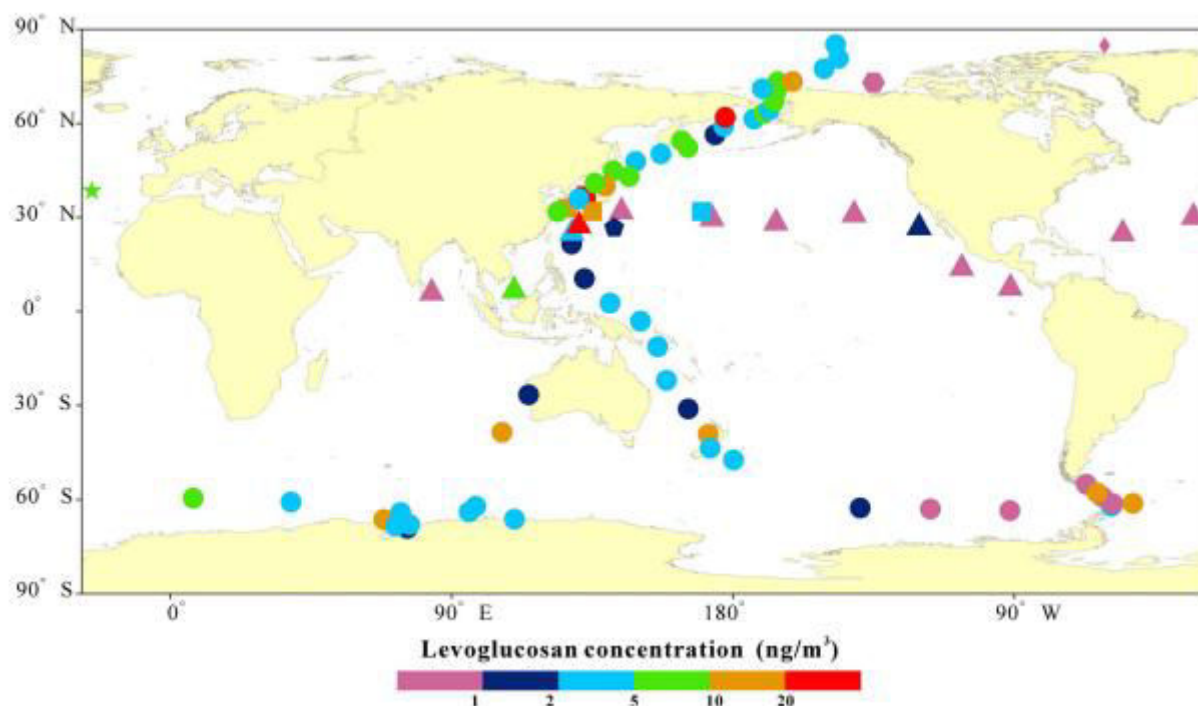


Figure 12 : Répartition à l'échelle mondiale des concentrations en Lévo-glucosan entre 2008 et 2010 ([103]).

Le lévoglucosan se trouve dans l'atmosphère principalement sous forme particulaire ([282]). Il est détecté au sein des particules à de nombreux endroits éloignés du globe comme les pôles, ce qui lui confère une réputation de composé organique stable dans l'atmosphère (Figure 12). Mais de récentes études ont montré que le lévoglucosan possédait une certaine réactivité photochimique. Au sein de la fraction soluble de l'aérosol, ce composé peut subir des processus d'oxydation. La concentration en lévoglucosan dans l'atmosphère peut alors varier en fonction de son incorporation au sein des gouttelettes d'eau présentes dans les nuages, de l'activité photochimique et du temps de séjour ([101]). De plus, il a été démontré qu'en phase particulaire ce composé pouvait être dégradé en présence de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans des conditions couramment rencontrées en période estivale ([98]).

Cette dégradation peut être plus ou moins importante et conduire à une diminution allant jusqu'à 90% de la concentration en lévoglucosan en un temps comparable à celui du temps de séjour des composés organiques dans l'atmosphère. Etant l'un des traceurs majoritaire de la combustion du bois, son utilisation au sein de modèle récepteur comme le CMB peut conduire à une sous estimation de la contribution de la combustion de biomasse entre 30 et 75%. Certains auteurs recommandent donc d'utiliser ce composé en combinaison avec d'autres composés organiques pour mieux définir la source de combustion du bois dans ces modèles ([58]).

Plusieurs publications utilisent des ratios spécifiques entre les isomères pour distinguer les émissions selon le type de bois brûlé. Effectivement, les ratios lévoglucosan/galactosan et lévoglucosan/mannosan dépendent de la nature du combustible ([75], [221]). La formule proposée par Schimdl et al. (2008) ([221]) pour calculer la part de bois tendre dans les PM provenant de la combustion du bois est la suivante :

$$\%PM_{\text{bois tendre}} = \frac{\left\{ 14.8 - \left( \frac{[Levo]}{[Manno]} \right)_{\text{site}} \right\} \times 100}{0.112}$$

Cette approche est uniquement basée sur le ratio lévoglucosan/mannosan quantifié sur le site récepteur et ne prend pas en compte les variations d'émissions de la matière organique (OC ou OM) en fonction des types de bois brûlés. Elle ne permet donc pas de remonter aux contributions bois dur/bois tendre au niveau de l'OC. Une proposition d'adaptation de cette formule afin de répondre à ce manque a été faite dans la thèse de Christine Piot (2011) ([184]) et appliquée sur plusieurs sites d'études. Cette adaptation prend en compte deux autres ratios spécifiques calculés à partir des données de combustion de différentes essences de bois ([74]). La formule proposée pour calculer les contributions à l'OC est :

$$x = \frac{\left( \frac{[Levo]}{[OC]} \right)_{\text{Tendre}} - \left( \frac{[Levo]}{[Manno]} \right)_{\text{Amb}} \times \left( \frac{[Manno]}{[OC]} \right)_{\text{Tendre}}}{\left( \frac{[Levo]}{[Manno]} \right)_{\text{Amb}} \times \left( \frac{[Manno]}{[OC]} \right)_{\text{Dur}} - \left( \frac{[Levo]}{[OC]} \right)_{\text{Dur}}}$$

$$\%OC_{\text{tendre}} = \frac{1}{(1 + x)} \quad \%OC_{\text{dur}} = \frac{x}{(1 + x)}$$

Les auteurs ont effectué la comparaison de ces deux approches. Ils mettent en évidence que la formule proposée par Schimdl et al. (2008) ([221]), peut conduire à une surestimation de la proportion de bois tendre brûlé par rapport à celle de bois dur. Dans l'étude de comparaison, une différence de plus de 50% entre les deux approches est obtenue en hiver. Cette surestimation est à prendre en compte lors de l'utilisation de ces différentes approches.

### 2.3. Les sources d'émission de HAP dans l'atmosphère

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont émis par de nombreuses sources naturelles ou anthropiques dans l'atmosphère. Les sources naturelles d'émissions sont principalement liées à des événements à l'échelle planétaire comme les feux de forêts ou les éruptions volcaniques. La quantité de HAP libérés lors de ces événements peut être très importante et avoir un impact sur des régions très étendues du globe. Mais la majorité des sources d'émissions de HAP sont localisées et fortement liées aux activités humaines. La répartition de ces sources varie en fonction des régions du monde et des activités qui y sont présentes (*Figure 13*). Les HAP sont émis pour la plupart par des processus de combustion incomplète de la matière organique. Les principales sources peuvent être classées en 3 grandes familles : les sources industrielles et agricoles, les sources domestiques et les sources mobiles.

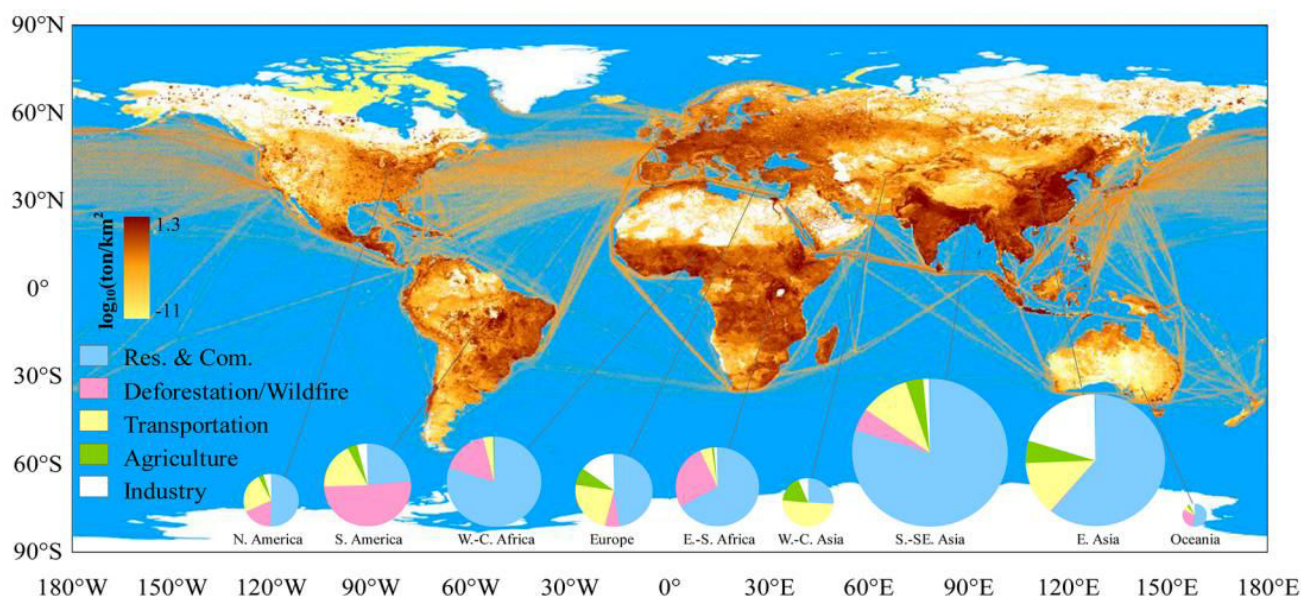


Figure 13 : Répartition des émissions en HAP à l'échelle du globe (Source : [228]).

En France, pour l'année 2011, les émissions de HAP s'élevaient à 19 tonnes pour les 4 HAP définis par le protocole d'Aarhus en 1998, à savoir le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène. Les sources domestiques et les sources mobiles représentaient respectivement 61% et 30% des émissions annuelles de HAP (Figure 14). L'importance de ces sources s'explique en partie par l'utilisation de la combustion du bois dans le secteur domestique et des véhicules diesel dans les transports. Mais une baisse des émissions de l'ordre de 53% est observée entre 1990 et 2011 dans tous les secteurs d'activités hormis pour les sources mobiles en raison de la croissance importante du trafic routier et des échanges internationaux.

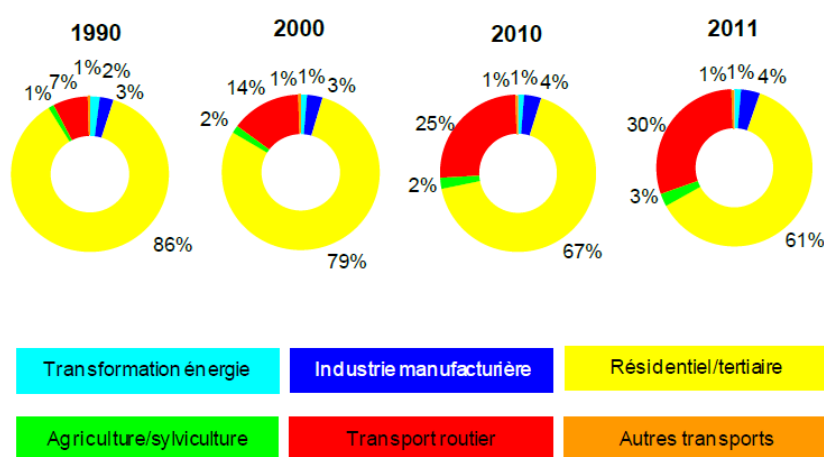


Figure 14 : Emissions des HAP par secteur en France de 1990 à 2011 (Source: CITEPA/ Format SECTEN avril 2013).

### 2.3.1. Les sources industrielles et agricoles

Ce secteur d'activité peut être divisé en sous-secteur comprenant, la transformation de l'énergie, les industries manufacturières et l'agriculture/sylviculture. En 2011, ce secteur

représente 7,8% des émissions globales de HAP en métropole. L'industrie manufacturière représentant 3,7% suivie par l'agriculture et la sylviculture à hauteur de 2,6%. La transformation de l'énergie ne contribue qu'à 2,6% de ces émissions en France. Ce faible pourcentage d'émissions de HAP provenant de la transformation de l'énergie s'explique par l'utilisation en France du nucléaire et de l'hydroélectricité faibles émetteurs de HAP.

Les sources d'émissions de HAP dans l'industrie sont très diverses et forment un ensemble très vaste de sources d'émissions. Ces émissions de polluants varient fortement selon les procédés utilisés et la caractéristique des installations également au sein d'un même secteur d'activité industrielle comme la production de coke. Les principales sources industrielles émettrices de HAP sont brièvement répertoriées ci-dessous.

<b>Sources industrielles</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sidérurgie/cokéfaction</li> <li>- Industrie du bitume/goudrons et cimenteries</li> <li>- Fabrications de pneus</li> <li>- Créosotes et préservation du bois</li> <li>- Production d'électricité/chauffage</li> <li>- Incinérateurs industriels et ménagers</li> <li>- Industries pétrochimiques et assimilées</li> </ul>

Des facteurs d'émissions de HAP allant de 77 à 3970  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de combustible brûlé, sont calculés pour plusieurs activités industrielles ([284]). On peut citer l'industrie métallurgique dont les émissions sont majoritairement dominées par la présence de HAP légers avec un facteur d'émission de 1 à 20  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . Ces valeurs restent bien inférieures à l'activité pétrochimique avec des facteurs d'émissions d'HAP particuliers allant jusqu'à 3008  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  de combustible brûlé ([284], [286]).

L'agriculture et la sylviculture émettent aussi des HAP lors des méthodes de brûlage agricole avec l'utilisation de nombreuses combustions à foyers ouverts pour la destruction des déchets verts. Les facteurs d'émissions pour ces types de combustions peuvent être importants et atteindre des valeurs maximales de 683  $\text{mg.kg}^{-1}$  pour le brûlage ouvert de résineux ([54], [114]).

### 2.3.2. Les sources domestiques

Les sources domestiques sont les sources majoritaires dans la plupart des pays industrialisés possédant une importante densité de population. Elles constituent la source largement majoritaire en Europe et Amérique du nord avec 50% des émissions de HAP et peuvent atteindre jusqu'à 70% des émissions en Asie. Ces composés sont principalement émis par les moyens de chauffages résidentiels. Les quantités de HAP et les facteurs d'émissions varient fortement avec le type d'appareil et de combustible utilisé : bois, charbon, fioul, gaz naturel (Tableau 2). Ces facteurs peuvent varier d'un facteur 100 entre les différents types de combustibles. On peut noter que des facteurs de l'ordre de 2  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  sont calculés pour la combustion du gaz naturel ([207]), alors que l'on peut obtenir des facteurs allant jusqu'à 115  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  pour la combustion de certaines essences de bois et du charbon ([124], [125]). La combustion du bois est le plus émetteur de HAP et de particules par rapport à d'autre combustible conventionnel. Ce taux d'émissions est fortement dépendant de la qualité du combustible « bois » utilisé en termes d'humidité, d'essence de bois ou encore d'utilisation d'un appareil à insert ouvert ou fermé ([52], [186]).

Tableau 2 : Emissions des HAP, particules totales, PM<sub>2,5</sub> et PM<sub>1</sub> pour le secteur chauffage domestique en France en 2011. (Source: CITEPA)

Emissions nationales du secteur domestique en 2011 (en tonnes)	HAP*	Particules totales	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>1</sub>
Charbon	0,3.10 <sup>-6</sup>	22	33000	23000
Lignite	0,3.10 <sup>-6</sup>	22	0	0
Biomasse	11.1	138200	74500	72000
Fioul domestique	0,7	4984	86000	8000
Gaz naturel	5,0	-	12000	12000

\* somme des HAP définis par le protocole d'Aarhus et CEE-NU

Les autres sources d'émissions de HAP pour le secteur domestique sont la fumée de cigarette et la cuisson des aliments ([205], [209]). Le facteur d'émission du benzo(a)pyrène dans la fumée de cigarette est de l'ordre de 66 µg.kg<sup>-1</sup> et cette source peut représenter jusqu'à 1,3% des concentrations observées en particules à Los Angeles.

### 2.3.3. Les sources mobiles

Le transport est la 2<sup>ième</sup> source émettrice de HAP après les sources domestiques dans le monde. Cette source est même majoritaire dans certaine partie de l'Asie avec une importante densité de voitures et de moyens de transports routiers. Les sources mobiles regroupent l'ensemble des moyens de transport couramment utilisés c'est-à-dire les moyens maritime, routier et aérien principalement. Les taux d'émissions de HAP sont très différents suivant les moyens de transport, les types de carburants ou encore la technologie de motorisation. Les émissions de HAP des sources mobiles proviennent majoritairement du transport routier incluant aussi l'abrasion des pneus, des freins et de la surface des routes. En France, cette source d'émission représentait 30% des émissions de HAP annuelles en 2011, principalement due à l'utilisation de moteur diesel dans le parc routier français (Tableau 3).

Les facteurs d'émissions sont aussi dépendants du combustible et de la motorisation utilisés. Il apparaît que les HAP les plus lourds seraient formés lors de la combustion des moteurs à essence contrairement aux moteurs diesel ([296]). Les émissions les plus importantes sont constatées pour les véhicules légers de l'ordre de 72,5 µg.kg<sup>-1</sup> alors que des facteurs d'émissions autour de 14,3 µg.kg<sup>-1</sup> de carburant brûlé sont obtenus pour les poids lourds à moteur diesel. Récemment, des mesures réalisées sur des bancs à rouleau sur un échantillon du parc automobile français de véhicule léger ont montrées des résultats différents avec des facteurs d'émission plus importants pour les petits véhicules diesel avec une prédominance du B(b)F ([198]). L'amélioration de l'efficacité des traitements en sortie d'échappement des véhicules entraine une forte diminution des émissions de HAP ([206]). De plus l'utilisation de nouveaux carburants comme les biodiesels semble avoir une influence significative sur les émissions de ces composés par les moteurs diesel ([66], [115]).

Tableau 3 : Emissions des HAP, particules totales, PM<sub>2,5</sub> et PM<sub>1</sub> pour les sources mobiles en France en 2011. (Source: CITEPA)

Emissions nationales du secteur domestique en 2011 (en tonnes)	HAP*	Particules totales	PM <sub>2,5</sub>	PM <sub>1</sub>
Transport	6,0.10 <sup>-3</sup>	56	36	25
Routier	6,0.10 <sup>-3</sup>	47	32	23
Ferroviaire	0	5,0	1,4	0
Maritime	6,0.10 <sup>-5</sup>	1,4	1,3	1,2
Fluviale	0	1,1	1,0	0,9
Aérien	0	0,6	0,4	0,3

\* somme des HAP définis par le protocole d'Aarhus et CEE-NU

### 3. Un contexte spécifique : les milieux de montagne

#### 3.1. Une bouffée d'air pur ?

L'« air pur » des montagnes a souvent été utilisé au début du XXe siècle pour ses vertus thérapeutiques de certaines maladies respiratoires. L'air qui y est respiré, est alors qualifié de « magique » par certains médecins, pour le traitement de la tuberculose ([89]). Des sanatoriums voient alors le jour dans l'ensemble des vallées alpines comme celui du plateau d'Assy en face du Mont-Blanc. La réalité en est tout autre actuellement. Malheureusement, la « bonne » qualité de l'air des milieux de montagne est très souvent surestimée dans l'esprit de la plupart des personnes.

Historiquement, plusieurs travaux de recherche ont été menés au sein des vallées alpines. Le projet TRANSALP financé par la région Rhône-Alpes et le programme « Ecosystème-Transport-Polluant » (ETP) financé par l'ADEME/PREDIT sont les premiers travaux Français d'étude de la pollution atmosphérique dans les Alpes ([151]). Ces travaux avaient comme principal objectif la mise en évidence de l'impact du trafic routier et plus particulièrement des poids lourds, sur les écosystèmes de montagne par l'étude des concentrations en polluants traceurs : les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>). Ces travaux constituèrent, les études préliminaires de projets à plus grande échelle. Les programmes POLLUMET et VOLALP (Vertical Ozone Transport in the ALPs) qui se sont déroulés entre 1996 et 1998, constituent les premiers projets d'envergures à l'échelle régionale sur l'étude des COV en milieu de montagne ([134], [191]). Par l'étude de profils verticaux des concentrations en ozone, il a été mis en évidence, l'influence de la dispersion atmosphérique sur les processus de formation de ces espèces oxydantes ([78], [190]). Il est apparu que l'évolution diurne des COV dans ces vallées était plus influencée par les conditions météorologiques que par les émissions elles-mêmes, comme typiquement l'évolution diurne du trafic routier. Entre l'été 2000 et l'hiver 2001, un projet porté par les AASQA des régions alpines transfrontalières, a permis d'effectuer un ensemble de mesures aéroportées dans les vallées de Sallanches, Chamonix, Sion et Aoste. Ce projet avait pour but de mettre en relation les profils verticaux des concentrations d'ozone et les conditions météorologiques spécifiques de ces vallées. En plus de ces campagnes aéroportées, des mesures complémentaires ont été faites pour un ensemble de polluants (métaux lourds, NO<sub>x</sub>, COV, Ozone et HAP).

Les premières études sur les taux de particules (PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub>) et les concentrations de HAP en vallées ont été menées dans le cadre de l'Espace Mont Blanc<sup>6</sup> (EMB) pour la protection et la valorisation de la région transfrontalière à cheval entre le France, la Suisse et l'Italie. Les résultats de ces projets ont montré des concentrations en polluants similaires ou supérieures en fonds de vallées par rapport à certaines agglomérations de la région Rhône-Alpes.

En 1999, le tunnel de Mont Blanc est fermé pour cause de travaux liés à la catastrophe autoroutière de cette même année. Il s'en suivi une déviation du trafic international des poids lourds vers le tunnel de Fréjus dans la vallée de la Maurienne. Sur cette période, cette déviation augmenta le trafic, à la hauteur de celui prévu pour 2010 (environ 2050 camions par jours au tunnel du Fréjus). Suite à cet événement dramatique mais exceptionnel, le programme POVA (Pollution en Vallées Alpines) fut proposé pour l'étude de l'impact du trafic international sur la pollution atmosphérique et plus particulièrement sur les concentrations de particules observées dans ces vallées. Ce programme réalisé entre février 2001 et juin 2003 est la première étude principalement orientée sur la pollution particulaire en sites de fond de vallées alpines ([15], [150]). Il pu mettre en évidence le rôle majeur des conditions aérologiques dans le contexte des sites alpins sur les concentrations en polluants observés et de dresser un premier bilan des sources d'émissions de PM en Maurienne et dans la vallée de l'Arve.

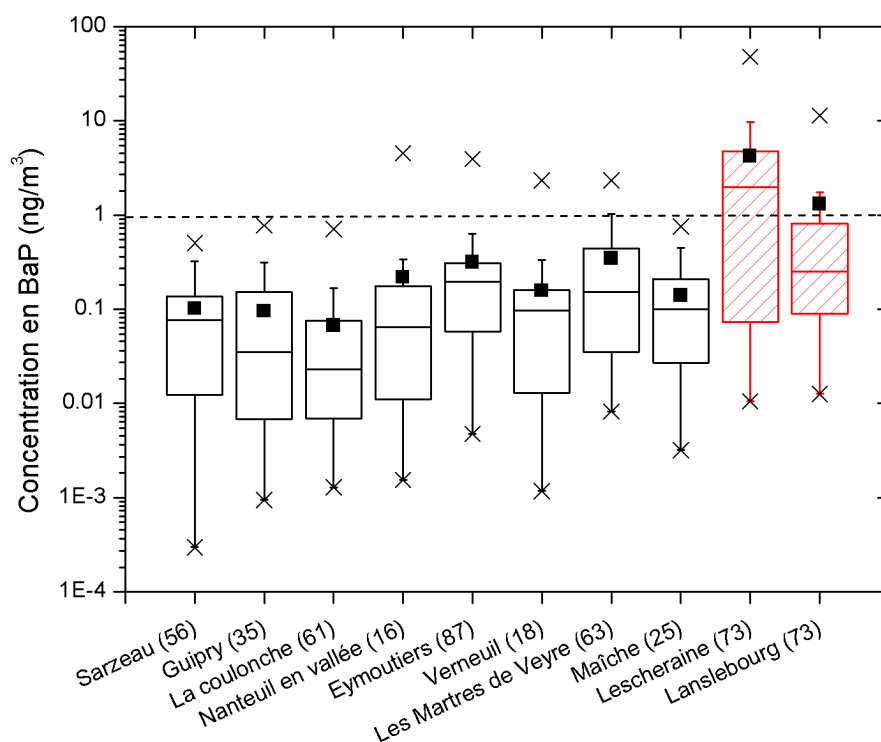


Figure 15 : Moyenne en benzo(a)pyrène mesurés sur les sites ruraux en France. Ligne en pointillée : valeur cible 2012. (Sources : Rapport Particul'Air [185] ; Rapport Lanslebourg)

Plus que la pollution particulaire, les vallées alpines sont fortement impactées par des polluants organiques constituant ces particules (Figure 15). Le programme Particul'Air

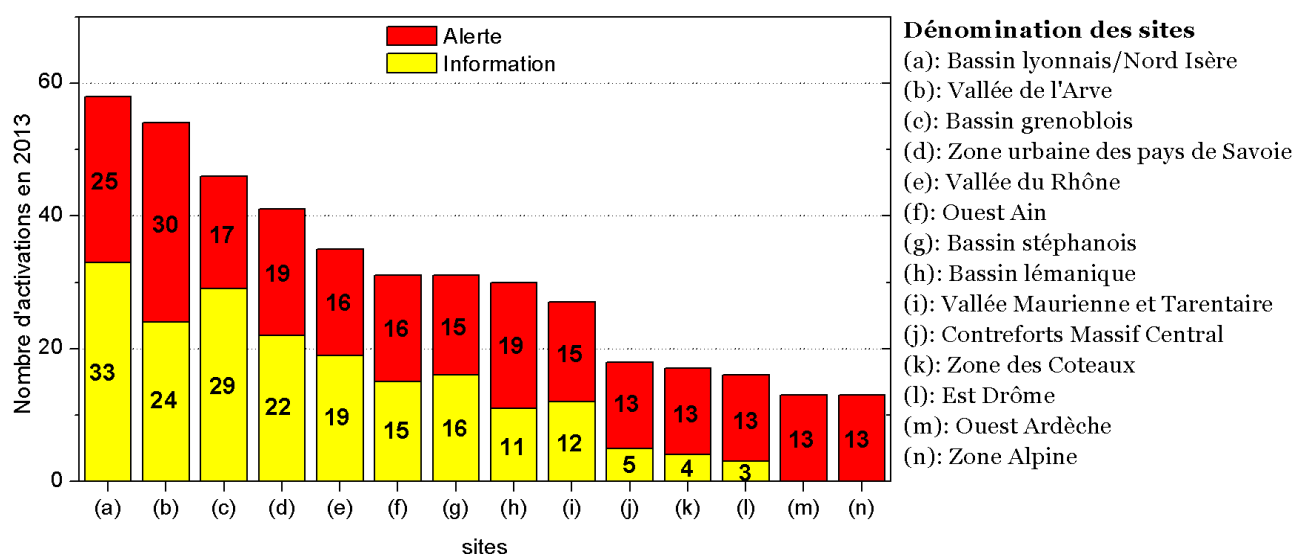
<sup>6</sup> Rapport technique final « Air Espace Mont-Blanc », téléchargeable gratuitement sur internet : <http://www.espace-mont-blanc.com>.



(Etude inter-régionale de la pollution particulaire en zone rurale) réalisé en 2011, a permis de mettre en lumière les spécificités des vallées alpines vis-à-vis de la pollution atmosphérique par rapport à différents sites ruraux en France ([185]). En effet, sur l'ensemble des sites expertisés de l'Ouest à l'Est de l'hexagone, les sites de fond de vallées sont fortement impactés par des taux de particules importants, accompagnés de fortes concentrations de polluants organiques que sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les concentrations observées sur le site de Lescheraine et de Lanslebourg<sup>7</sup> en Savoie (73) sont supérieures à l'ensemble des sites ruraux, avec des moyennes sur les périodes de prélèvement en benzo(a)pyrène, comprises entre 1,2 et 4,3 ng.m<sup>-3</sup>.

Les bilans de ces études ont permis de tirer la sonnette d'alarme sur les situations réelles de la qualité de l'air sur l'ensemble des sites alpins transfrontaliers. Cette dégradation de la qualité de l'air en vallée n'a pas uniquement un impact local mais est devenu un problème à l'échelle régionale et voire nationale.

La région Rhône-Alpes est la 3<sup>ème</sup> région française par sa superficie (43 698 km<sup>2</sup>) et première région montagneuse avec une population de plus de 6,3 millions d'habitants. Depuis 2009, la région est mise en demeure par l'Union Européenne pour le non respect des directives européennes sur la qualité de l'air et des valeurs limites autorisées notamment en particules fines PM<sub>10</sub>. En 2013, le nombre de dépassements des seuils autorisés a engendré un nombre d'activations des dispositifs préfectoraux importants.



*Figure 16 : Bilan annuel 2013 des activations des dispositifs préfectoraux d'information et d'alerte sur l'ensemble de la région Rhone-Alpes du 1<sup>er</sup> janvier au 18 décembre 2013. (Source : Air Rhône-Alpes)*

Il est constaté que sur l'ensemble de la région, ces dépassements sont en proximité de grandes agglomérations comme Lyon, Grenoble et Chambéry ainsi que dans les vallées de l'Arve et du Rhône (*Figure 16*). La vallée de l'Arve arrive même au premier plan vis-à-vis du nombre de dépassements du seuil d'alerte par rapport au bassin Lyonnais. Ce constat est depuis plusieurs années souvent le même avec des dépassements importants en vallées alpines et plus particulièrement dans l'Arve. A partir de 2001, la région s'est dotée d'un

<sup>7</sup> Site supplémentaire, de l'étude Air Rhône-Alpes intitulée: « état des lieux de la qualité de l'air et l'impact du brûlage du bois sur la commune de Lanslebourg Mont-Cenis ». Rapport final téléchargeable à l'adresse internet : <http://www.air-rhonealpes.fr/>



ensemble de plans réglementaires comme un plan Région de Surveillance de la Qualité de l'Air (PRSQA) ou plus récemment depuis fin 2010, d'un schéma Régional Climat Air Energie Rhône-Alpes afin de définir les objectifs à l'horizon 2020-2050 en matière de réduction des gaz à effet de serre, de transition et maîtrise énergétique et de lutte contre la pollution atmosphérique. En 2013, la mise en place d'un plan de protection de l'atmosphère (PPA) dans cette vallée met en évidence la prise en considération des problèmes récurrents de la qualité de l'air en vallée par les pouvoirs publics. Ce plan a pour but la diminution des émissions des sources fixes (sources locales) et mobiles (transports) par la mise en place de mesure de restriction des émissions et une intensification des suivis des taux de pollution atmosphérique. Il s'ajoute aux 3 PPA déjà en vigueur dans les grandes agglomérations de la région sur Grenoble, Lyon et Saint-Etienne.

### 3.2. Une diversité des sources d'émission importante

Au sein des vallées alpines, les sources d'émissions de polluants sont très nombreuses et parfois très difficiles à appréhender. En raison de l'encaissement du terrain, les principales sources émettrices de polluants sont pour la plupart concentrées en fond de vallée. Les études sur l'effet de la dispersion ont montré, que la majorité des polluants observés, est émise au niveau local. Les apports d'aérosols extérieurs aux vallées ne sont que très faibles et ont une influence ponctuelle sur les taux de polluants mesurés ([15]). En effet, la morphologie spécifique (étroites, hauts sommets en altitudes, points de clivage...) fait que la dynamique et la dispersion atmosphérique des panaches conservent les polluants au sein des vallées (cf §3.3.).

Dans ce travail, les trois vallées alpines principalement étudiées sont la vallée de l'Arve, de la Tarentaise et de la Maurienne en raison des problèmes de qualité de l'air récurrents, liés à une densité importante d'activités diverses (industrielles, résidentielles, transports....). Les inventaires d'émissions réalisés au sein de ces vallées, ressentent 3 principaux secteurs émetteurs de particules (PM<sub>10</sub>) et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : le secteur industriel, résidentiel et les transports (*Figure 17*).

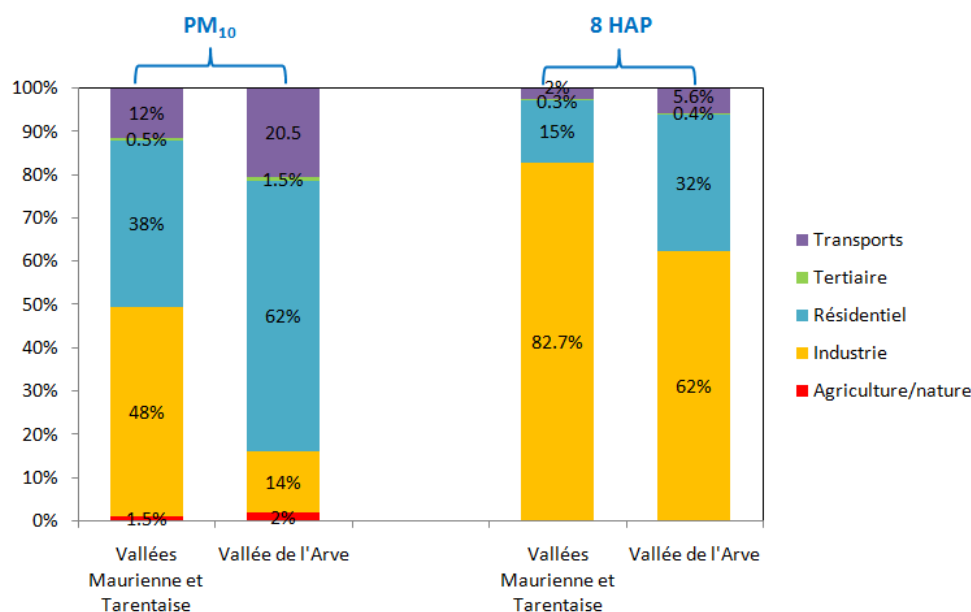


Figure 17 : Inventaire d'émission sectoriel pour les particules et HAP dans les vallées de la Maurienne, de la Tarentaise et de l'Arve en 2010. (Source: Air Rhône-Alpes)

Le secteur résidentiel constitue les sources majoritaires en 2010 dans la vallée de l'Arve avec un maximum de 62% des émissions en particules fines. Cette pression importante de ce secteur sur les émissions de polluants est fortement liée à l'utilisation du chauffage au bois traditionnellement répandue dans les régions de montagne ([184]). L'industrie est le secteur largement majoritaire des émissions de HAP dans les vallées alpines avec plus de 62% des émissions dans la vallée de l'Arve et jusqu'à 83% en Maurienne et en Tarentaise. Ce secteur représente une part plus importante dans la vallée de la Maurienne et de la Tarentaise en raison de la présence des bassins industriels de Saint Jean de Maurienne (vallée de la Maurienne) et La Léchère/Moutier (Vallée de la Tarentaise). Ces bassins regroupent d'importantes entreprises fortement émettrices de polluants comme l'industrie de l'Aluminium, du Silicium et du Graphite. Ce secteur est aussi présent dans la vallée de l'Arve mais est constitué de plus petites entreprises (TPE/PME) réparties sur l'ensemble de la vallée comme les entreprises de travail du bois ou de décolletage. A savoir, que la vallée de l'Arve concentre plus de 65% du décolletage français avec plus de 900 très petites, petites et moyennes entreprises (INSEE 2007).

Tableau 4 : Emissions moyennes de PM<sub>10</sub> en 2010 pour le secteur industriel. (Source: Air Rhône-Alpes)

Inventaire des émissions du secteur industriel en 2010	Emissions de PM <sub>10</sub> (tonnes/an)		Emissions de HAP <sup>a</sup> (kg/an)	
	Vallées Maurienne et Tarentaise	Vallée de l'Arve	Vallées Maurienne et Tarentaise	Vallée de l'Arve
Chimie	163	0,0	0,0	0,0
Métallurgie	253	0,0	122	0,0
Carrières	43,7	23,7	0,0	0,0
Chantier et BTP	35	16,2	0,0	0,0
Production d'énergie	0,0	0,52	0,0	0,011
Stations d'enrobage et de recouvrement des routes	3,9	2,9	0,01	0,006
Travail du bois	21,3	30	0,0	0,0
Déchets (hors incinération)	0,42	0,3	1,81.10 <sup>-9</sup>	1,29.10 <sup>-9</sup>
Déchets (incinération)	0,04	0,6	0,0	0,0
Autres	0,78	9,5	922	319

<sup>a</sup> Somme de 8 HAP : fluoranthène (Fla), benzo(a)pyrène (B(a)P), benzo(b)fluoranthène (B(b)F), benzo(k)fluoranthène BkF, indéno(123-cd)pyrène (IP), benzo(a)anthracène (B(a)A), dibenzo(ah)anthracène (DB(ah)A), benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P).

Ces résultats d'inventaires montrent clairement que l'étude du secteur industriel est un enjeu primordial en vallées alpines au même titre que les études des émissions résidentielles et celles liées au transport. Mais le secteur industriel reste très complexe à étudier à cause de sa grande diversité de types d'entreprises et d'émissions. Dans les vallées, plus d'une dizaine de secteurs d'activités sont répertoriés avec chacun un ensemble de caractéristiques et d'émissions différentes (Tableau 4). Comme mentionné précédemment, les vallées de la Maurienne et de la Tarentaise sont fortement impactées par la présence

d'importantes industries chimiques et métallurgiques. Ces activités représentent, à elles seules, 80% des émissions de  $PM_{10}$  du secteur industriel dans ces vallées. La vallée de l'Arve est quant à elle, visiblement plus impactée par des entreprises de manipulation et travail du bois pour ce type de polluants. Au niveau des émissions de HAP, on peut constater que les sources majoritaires sont différentes de celles des PM quelle que soit la vallée considérée. Dans les vallées de la Maurienne et de la Tarentaise, le secteur de la métallurgie émet en moyenne  $122 \text{ kg.an}^{-1}$  de HAP et ne constitue que 12% des émissions. Une très large majorité est représentée par le secteur « autres » prenant en compte certaines activités industrielles importantes comme l'industrie du graphite. Mais il est à noter que ces inventaires d'émissions peuvent être incomplet par manque de données d'émissions de certains types de polluants pour les petites entreprises (ex : décolletage) dans l'Arve. L'évaluation de l'impact du secteur industriel est alors très difficile à mettre en œuvre, en raison de la grande diversité de sources présentes en vallées.

### 3.3. Une aérologie et une thermique spécifique

En milieu montagnard, les processus de dynamique atmosphérique sont fortement impactés par des processus locaux internes aux vallées, liés à la présence de pentes et de falaises rocheuses. Les matinées d'hiver, des inversions thermiques bloquant la dispersion des panaches vers des couches atmosphériques de plus hautes altitudes provoquent d'importantes accumulations de polluants en fond de vallée. Ce phénomène est, pour la plupart du temps, dissout dès les premiers rayons du soleil par la mise en place des brises de pentes et de vallées qui balayent régulièrement les versants ensoleillés. La stratification thermique et la dynamique aérologique de certaines vallées peuvent avoir une influence importante sur les concentrations des espèces chimiques présentes dans leur atmosphère.

#### 3.3.1. Les brises de pentes et de vallée

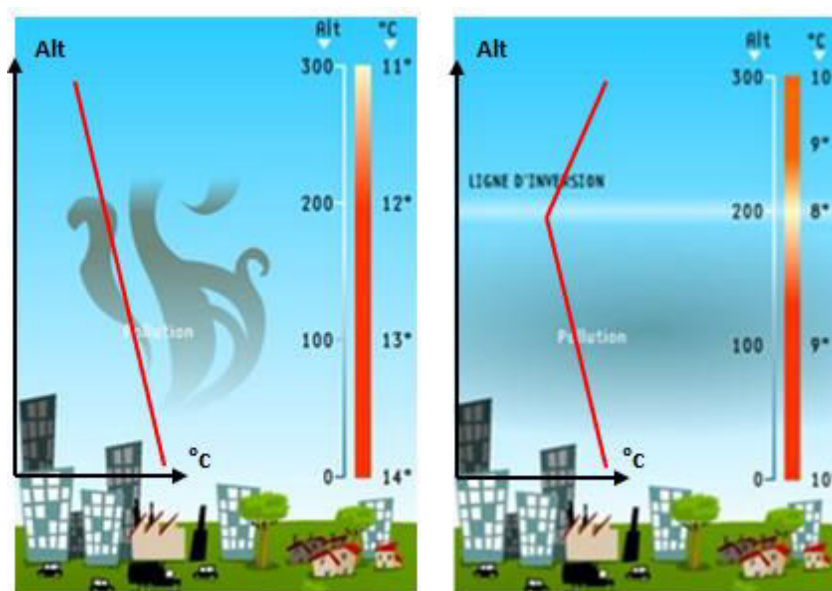
L'atmosphère en vallée est régie par la même loi thermodynamique qui est qu'un volume d'air une fois réchauffé devient plus léger que l'air environnant au même niveau. Ceci provoque alors un déplacement de cette masse d'air plus chaude vers le haut : ce sont les ascendances. Le soleil favorise la création de ces ascendances en réchauffant le sol des sommets et des versants les mieux éclairés (adrets). L'air des sommets, une fois réchauffé par conduction au contact du sol monte en altitude. L'atmosphère étant un milieu continu, les ascendances provoquent un appel d'air vers les sommets pour combler ce déficit. Un système de convection, appelé « brise de pente », se met en place. Ce déplacement d'air est observé essentiellement sur des basses couches (100m), le matin sur des faces Est. Ce phénomène provoque, au fur et à mesure de la journée, un déplacement d'air vers les sommets des vallées de plus en plus important jusqu'au plaines bordant les montagnes. Il s'organise alors un flux d'air en direction des hauteurs appelé vent anabatique ou brise de vallée. Ces vents peuvent atteindre des vitesses autour de  $15 \text{ km.h}^{-1}$  durant les chaudes journées d'été.

Les vents anabatiques sont des processus thermiques donc s'estompent avec le coucher du soleil. Par nuit claire, un processus inverse se met en place. Le sol se refroidit en rayonnant vers l'espace, la chaleur de la journée emmagasinée. L'air à son contact se refroidit et devient donc plus lourd. Le long des pentes, l'air des sommets s'écoule vers le fond des vallées par effet de la gravitation. Ce sont les vents dit catabatiques, qui possèdent des vitesses de l'ordre de  $1 \text{ à } 3 \text{ m.s}^{-1}$ . La force de ces vents est influencée par la différence de température entre le sol et l'air se trouvant à son contact. Il est constaté des vitesses de vents

catabatiques pouvant atteindre les 6 à 7 m.s<sup>-1</sup> à la surface de certains glaciers ([29]). L'air froid s'écoule vers les fonds de vallées et les plaines, refroidissant fortement les zones en périphéries des vallées alpines.

### 3.3.2. Les couches d'inversion thermique

En vallée, l'impact des conditions anticycloniques en hiver a été mis en évidence dans la vallée de Chamonix (Arve) et de la Maurienne par le programme POVA en 2001. Il a été démontré que les conditions météorologiques spécifiques des vallées alpines peuvent influencer fortement la dispersion des polluants. Effectivement, de manière générale dans la troposphère la température décroît en moyenne de 0,6°C pour 100m d'élévation. Mais de part la mauvaise conductivité thermique de l'air, une stratification des masses d'air peut être observée. La nuit, au contact du sol qui se refroidit, des masses d'air se trouvent alors plus froide que l'air en-dessus d'elles, créant ainsi un phénomène d'inversion thermique (*Figure 18*). Cette valeur du gradient thermique vertical évolue pendant la journée et permet de mettre en évidence les périodes de stabilité atmosphérique ([32]).



*Figure 18* : Profil thermique vertical lors de la présence d'une couche d'inversion. (Source : ADEME modifiée)

Ces couches d'inversion forment une barrière infranchissable pour les masses d'air en dessous d'elles. Ce phénomène entraîne une accumulation des polluants émis au fond des vallées alpines. Les inversions de températures ne sont pas propres aux milieux de montagne et peuvent être aussi observées en plaine (brouillard en début de matinée). Mais ces stratifications thermiques de l'atmosphère sont plus fréquentes en période hivernale dans les vallées et peuvent durer plusieurs jours, ce qui provoque une importante accumulation des polluants en fond de vallée. La prise en compte de ces phénomènes de longue accumulation en vallée alpine est essentielle pour la compréhension des dynamiques de ces composés et leur dispersion le long des vallées ([191]).

## B. Méthodologie d'estimation et de quantification des sources d'émission de PM et de HAP

### 1. Méthodes qualitatives : traceurs moléculaires et profils de sources

Les méthodes qualitatives sont des approches mathématiques simples d'évaluation de l'influence des sources d'émissions sur un site dit « récepteur ». Elles sont basées sur l'utilisation des concentrations chimiques de composés traceurs de source, déterminées à l'émission des sources à étudier et quantifiées en air ambiant. Celles-ci permettent de définir des ratios et des corrélations afin de déterminer qualitativement les sources influençant le site récepteur.

#### 1.1. Les traceurs moléculaires et profils de source

La démarche la plus simple lors de l'étude de l'influence de sources d'émissions sur un site récepteur est l'exploration des profils chimiques des familles d'espèces quantifiées comme les alcanes ou les HAP. Un profil chimique est défini comme la concentration relative d'une espèce chimique par rapport aux concentrations des autres constituants de sa famille. Ces profils chimiques changent selon les types de sources d'émissions (industrie, trafic, bois...) considérées et sont plus ou moins différents au sein d'un même type de source (combustion bois dur/ bois tendre). Par exemple, les profils d'alcanes linéaires de  $C_{10}$  à  $C_{40}$  sont souvent utilisés dans l'étude de la pollution de l'air. La répartition entre les alcanes légers et lourds ou des concentrations plus importantes en composés constitués d'un nombre de carbones pairs ou impairs sont autant d'informations qui peuvent nous renseigner sur les origines des sources de ces composés. La comparaison entre les profils chimiques obtenus et les profils de sources connus dans la littérature permet d'appréhender les sources potentielles qui contribuent aux concentrations chimiques de polluants sur le site d'analyse. Plus une source d'émission influence un site, plus le profil chimique observé sur ce site, tendra à être similaire à celui de la source. A l'intérieur des profils chimiques, deux types d'espèces peuvent être distingués, celles spécifiques à une source et celles non-spécifiques. Un grand nombre de composés ne sont pas spécifiques d'une source en particulier. Les alcanes, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et leurs composés substitués sont des espèces non-spécifiques de source ce qui signifie qu'elles sont émises indifféremment par l'ensemble des sources de combustion de la matière organique fossile et de la biomasse. L'utilisation de ratios entre ces espèces permet à minima une séparation partielle de certaines sources de combustion. Cette approche d'utilisation de ratio spécifique est décrite en détails dans le paragraphe suivant.

Mais certains composés chimiques sont émis exclusivement par un ensemble plus restreint de sources d'émissions. Ces espèces sont appelées traceurs spécifiques de source (*Figure 19*). La détection de ces espèces dans l'air ambiant permet une identification des sources d'émissions qui contribuent aux concentrations de polluants sur le site récepteur. Pour la combustion du bois, les traceurs univoques actuellement utilisés sont les monosaccharides anhydres et plus exactement le lévoglucosan qui est un composé de dégradation thermique de la cellulose. Les hopanes sont des composés spécifiques de la combustion d'huiles et souvent utilisés comme traceurs des émissions véhiculaires directes. Enfin, des composés comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) sont émis par un nombre plus restreint de source que leurs HAP parents. Ils sont donc

considérés comme traceurs spécifiques d'un ensemble de sources majoritairement représenté par la manipulation de la matière carbonée (coke, brai, charbon...).

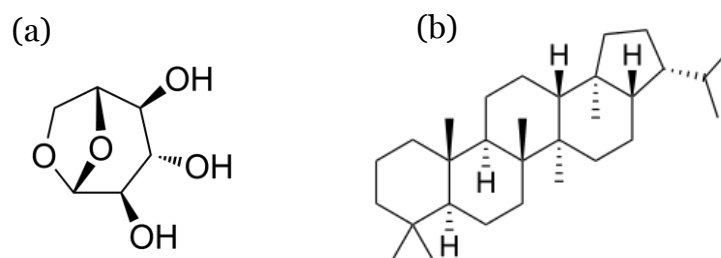


Figure 19: Structure moléculaire des deux traceurs spécifiques de source : le lévoglucosan (a) et le 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-Hopane (b)

### 1.2. Approche par des ratios spécifiques

L'utilisation de ratios spécifiques entre concentrations de HAP, caractérisant une source de pollution, est une méthode simple à mettre en œuvre. Cette approche a été introduite dans les années 1980 par l'équipe de Daisey qui définit la notion de ratios spécifiques ([55]). Mais ces méthodologies reposent sur une hypothèse principale qui est que les ratios spécifiques n'évoluent pas entre la source d'émission et le site de mesure. Il n'y a donc pas de prise en compte de la réactivité des composés considérés dans les ratios. Depuis, on peut recenser dans la littérature de nombreuses études utilisant des ratios spécifiques de HAP pour distinguer des sources de pollution bien précises.

Tableau 5 : Exemples de ratio spécifique de HAP selon les sources d'émission.

	Comb. bois	Emissions Diesel	Emissions Essence	Comb. Charbon	Comb. Gaz naturel	Comb. hydrocarb.	Emissions véhicul.	Indus/ Incinérateur
IP/BghiP	1,25 <sup>a</sup> 1,17 <sup>o</sup>	1 <sup>c</sup> 0,9 <sup>a</sup> 1,07 <sup>s</sup> 0,73-0,76 <sup>w</sup>	0,4 <sup>c</sup> 0,29 <sup>a</sup> 0,42-0,47 <sup>w</sup>				0,39 <sup>y</sup> 0,39-3,9 <sup>w</sup> 1,1 <sup>z</sup>	
BaP/BghiP		0,46-0,81 <sup>n</sup>	1,27 <sup>r</sup> 0,3-0,4 <sup>n</sup>				0,61 <sup>s</sup> >0,6 <sup>t,u,v</sup> 1,3 <sup>x</sup> 0,3-0,78 <sup>n</sup>	0,14-0,6 <sup>n</sup>
Chr/BeP	2,4 <sup>a</sup>	1,6 <sup>a</sup> 1,4 <sup>b</sup>	2,5 <sup>a</sup>					
BaA/BaP	1,0-1,5 <sup>a</sup> 0,1 <sup>b</sup>	0,90-1,70 <sup>a</sup> 0,864 <sup>o</sup>	0,50-0,70 <sup>a</sup>					
BaA/Chr	0,9 3 <sup>n</sup>	0,17-0,36 <sup>n</sup>	0,28-1,2 <sup>n</sup>			0,5 <sup>x</sup>	0,4-0,58 <sup>w</sup> 0,63 <sup>n</sup>	
Pyr/BaP	0,71 <sup>b</sup>	11 <sup>r</sup> 0,81 <sup>b</sup>	1,5 <sup>r</sup> 0,85 <sup>b</sup>					

Ph/ (Ph+An)	0,84 <sup>d</sup>	0,73 <sup>d</sup>	0,77 <sup>d</sup>	0,85 <sup>d</sup>	0,88 <sup>d</sup>	0,89 <sup>d</sup> 0,7 <sup>h</sup>		
Fl/ (Fl+Pyr)	0,49 <sup>d</sup> 0,51 <sup>d</sup> 0,74 <sup>e</sup> 0,5 <sup>s</sup> >0,5 <sup>t,u,v</sup>	0,40 <sup>d</sup> 0,60-0,70 <sup>e</sup>	0,52 <sup>d</sup> 0,40 <sup>e</sup> 0,4-0,6 <sup>o,p</sup> 0,43 <sup>m</sup> 0,43 <sup>j</sup>	0,57 <sup>d</sup> 0,560 <sup>q</sup> >0,5 <sup>t,u,v</sup>	0,49 <sup>d</sup>	0,52 <sup>d</sup> 0,4-0,5 <sup>t,u,v</sup> 0,2-0,5 <sup>t,u,v</sup> 0,36 <sup>m</sup>	0,47 <sup>f,l</sup>	
BaA/ (BaA+Chr)	0,59 <sup>d</sup>	0,65 <sup>d</sup> 0,38-0,65 <sup>j</sup>	0,50 <sup>d</sup> 0,43 <sup>j</sup>	0,46 <sup>d</sup>	0,39 <sup>d</sup>	0,50 <sup>d</sup>	0,16- 0,33 <sup>k</sup> 0,33 <sup>s</sup>	0,50 <sup>j</sup>
IP/ (IP+BghiP)	0,42 <sup>d</sup> 0,62 <sup>k</sup> 0,52 <sup>s</sup> >0,5 <sup>t,u,v</sup>	0,19 <sup>d</sup> 0,37-0,70 <sup>e,f,g,h,i</sup>	0,32 <sup>d</sup> 0,18 <sup>e,f,g,h,i</sup> 0,21 <sup>j</sup>	0,48 <sup>d</sup> 0,56 <sup>g</sup> 0,52 <sup>s</sup>	0,32 <sup>d</sup>	0,36 <sup>d</sup>		
BeP/ (BeP+BaP)		0,53 <sup>m</sup> 0,4-0,5 <sup>n</sup>	0,65 <sup>j</sup>					
BaP/ (BaP+Chr)		0,49 <sup>s</sup>						

a [137]

b [122]

c [38]

d [79]

e [231]

f [119]

g [183]

h [7]

i [40]

j [118]

k [84]

l [206], [207]

m [230]

n [233]

o [56]

p [254]

q [88]

r [155]

s [128]

t [291]

u [28]

v [117]

w [259]

x [130]

y [256]

z [59]

Un grand nombre de publications utilise cette approche pour la détermination qualitative des sources de HAP. Un bref récapitulatif des ratios les plus utilisés dans la littérature et leurs valeurs selon les différentes sources d'émission est présenté dans le Tableau 5.

Cependant, l'existence à la fois des signatures en HAP très proches pour différentes sources et la réactivité de certains de ces composés peuvent induire des facteurs de confusion dans l'étude de l'influence des sources par l'utilisation de ces simples ratios. Récemment, une approche utilisant des ratios entre familles chimiques différentes a été introduite par Robinson et al. (2006) ([201]). Cette nouvelle approche permet de répondre aux limitations qui sont apparues pour l'utilisation des ratios spécifiques en HAP et qui sont discutées par la suite dans le paragraphe 3 de ce chapitre. L'approche proposée par Robinson et al. est une projection des données dans un plan avec l'utilisation de ratios spécifiques entre HAP et un composé considéré par tous comme réfractaire et également issus majoritairement de processus de combustion : le carbone élémentaire (EC). Cela permet d'avoir accès à une information qualitative sur les sources mais également une information sur le vieillissement des HAP dans l'atmosphère. L'hypothèse de départ reste la même qu'avec les ratios HAP. Pour une source définie, les ratios entre ces composés (HAP) et l'EC sont caractéristiques de cette source et constants quelle que soit la quantité émise. Donc pour une source considérée, il est supposé, une relation linéaire entre certains composés dont la valeur de la pente (ratio) est spécifique à cette source (*Figure 20(a)*). Les ratios classiquement utilisés sont basés sur les HAP particuliers (IP et B(ghi)P par exemple) normalisés par une espèce de référence comme l'EC. La comparaison de ces ratios aux ratios obtenus en air ambiant permet

d'évaluer l'influence des différentes sources de combustion. La projection de deux ratios est couramment utilisée, permettant une représentation claire des différentes influences de sources (*Figure 20(b)*).

La comparaison des composés organiques avec un composé réfractaire comme l'EC, permet d'obtenir une information intéressante sur la réactivité de ces composés par rapport au vieillissement photochimique. Ainsi la généralisation de cette approche à d'autres familles chimiques a permis de mettre en évidence une possible réactivité des hopanes, actuels traceurs des émissions véhiculaires lors de campagnes de mesures en été à Marseille. Une dérive des ratios de 2 composés de la famille des hopanes normalisés par l'EC a en effet été observée, en lien avec les concentrations importantes d'ozone mesurées sur le site ([91]).

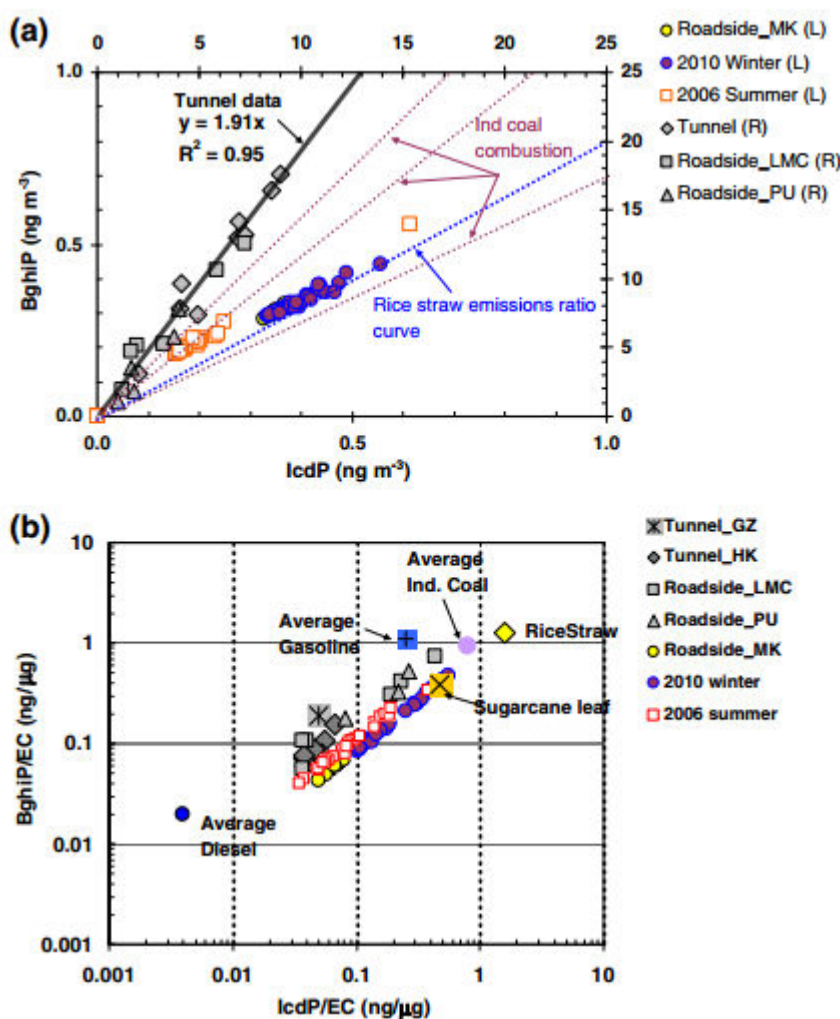


Figure 20 : Corrélation entre IP et B(ghi)P (a) et ratio  $B(ghi)P/EC$  en fonction de  $IP/EC$  (b) pour la détermination qualitative des sources d'émissions à Hong Kong ([289]).

### 1.3. Analyse statistique en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP ou PCA en anglais) est une méthode statistique dite factorielle de réduction de dimension pour l'exploitation d'un ensemble de données quantitatives complexes. Cette approche est très utilisée dans différents domaines scientifiques pour l'analyse exploratoire des données. La difficulté de l'exploration d'un grand nombre de données vient du fait que les individus étudiés ne peuvent pas se représenter dans un plan (dimension 2). L'objectif de l'ACP est de revenir à un espace de dimension réduite (le plus souvent de dimension 2) en déformant le moins possible le nuage à N dimensions défini



par les  $n$  variables de la matrice de données initiales. Il s'agit d'obtenir le résumé ou la projection la plus pertinente possible des variables initiales sans déformer la réalité. L'analyse de la matrice des variances-covariances va permettre de réaliser ce résumé pertinent par le calcul d'un ensemble de nouvelles variables (appelées composantes principales ou facteurs) qui sont des combinaisons linéaires des variables de départ. Chaque composante définit un axe de variance maximale de l'ensemble des données. Ces axes sont strictement indépendants les uns des autres et peuvent alors être projetés dans un plan pour permettre l'interprétation graphique qui conduira à comprendre la structure des données analysées.

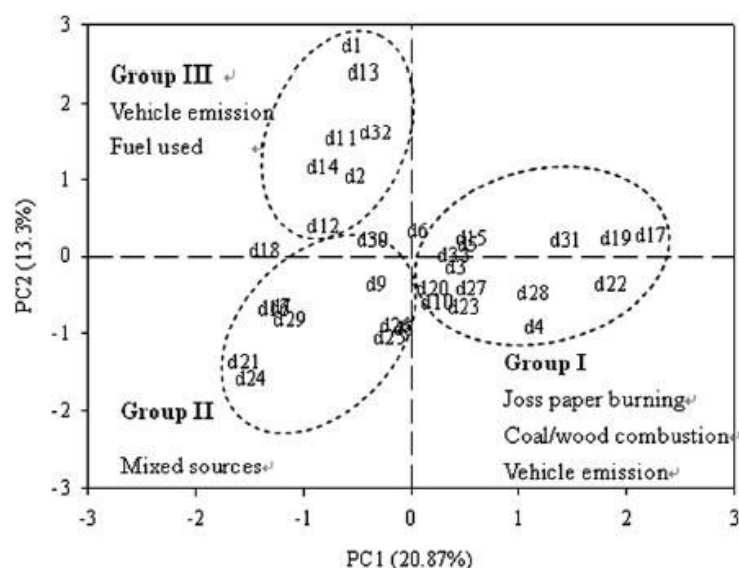


Figure 21 : Séparation des sources d'émissions de HAP par ACP à partir de prélèvements atmosphériques sur filtre ([128]).

Cependant, il est possible que des composantes principales ne représentent pas une seule et unique source mais un mélange de sources (Figure 21, groupe II). Ces représentations ne permettent pas de séparer totalement toutes les sources. Généralement, les grandes familles de sources sont aisément séparables comme les sources pyrolytiques et pétrogéniques ou encore les sources de l'aérosol secondaire ([91]). Mais certaines sources possédant des caractéristiques chimiques similaires restent difficiles à appréhender par cette méthodologie. Des couplages de l'approche ACP avec des méthodes quantitatives comme les modèles de régression multivariée (MLR) ou de bilan de masse (CMB) existent, rendant l'utilisation de ces méthodes plus robuste et plus efficace pour la quantification des sources d'émissions.

## 2. Méthodes quantitatives : du modèle simpliste au modèle récepteur

### 2.1. Approches mono-traceurs

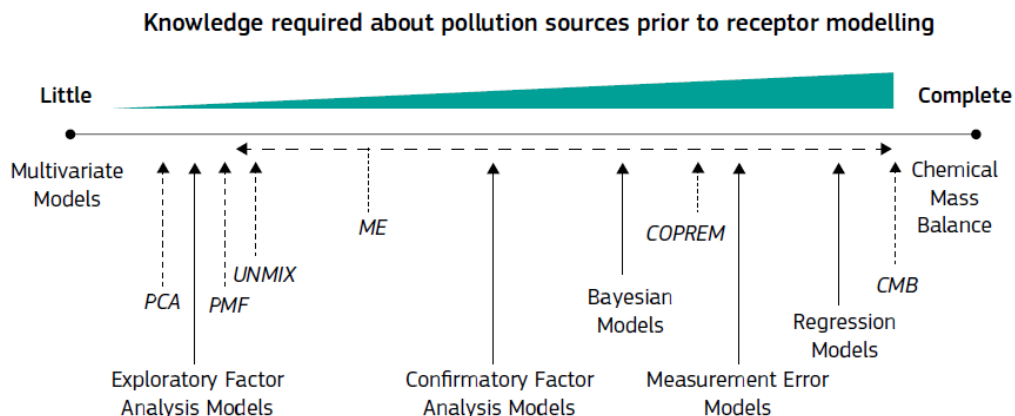
Les approches dites « mono-traceurs » reposent sur des concentrations chimiques de composés indicateurs de sources. De manière empirique, il a été établi un ensemble d'équations reposant sur des ratios spécifiques de concentrations de traceurs mesurées à l'émission de différentes sources. Ces approches supposent que ces ratios n'évoluent pas dans

l'atmosphère entre l'émission et le site de mesure en air ambiant. Les principales limites de ce type d'approche reposent sur la véracité de cette hypothèse et sur le fait que ces ratios peuvent être fortement influencés par les conditions de prélèvements. Une forte différence de concentration de traceurs peut être observée entre l'émission et le site ambiant. Ce type d'approche est donc sensible au phénomène d'évaporation, condensation et oxydation rapide pouvant se produire entre l'émission et le champ proche du panache. Malgré ces limitations, cette méthode est largement renseignée dans la littérature comme première approche quantitative pour les contributions des poussières crustales ([193]) et des sels marins ([42], [192]) à la matière particulaire de l'aérosol par exemple. Plus récemment, ces méthodes ont été utilisées pour l'estimation qualitative des contributions de la combustion du bois ([184], [194]) et des émissions véhiculaires ([93], [184]).

## 2.2. Modèles récepteurs

Un ensemble de modèles utilisé pour définir l'influence de sources sur des concentrations ambiantes est rassemblé sous la dénomination de « modèles récepteurs » ([85], [102], [272]). A la différence des modèles déterministes comme CHIMERE, plutôt utilisé pour la prévision et les études d'impacts, les modèles récepteurs s'appuient sur des mesures de composés chimiques de l'aérosol prélevé en site ambiant : le site « récepteur ». Ces modèles sont très largement utilisés pour l'étude des contributions des sources d'émissions de PM et de la matière organique qui les constitue ([263]). Cependant, une connaissance plus ou moins approfondie des sources présentes sur le site d'étude impose le type de modèle à utiliser. Les plus connus sont les approches statistiques, le « positive matrix factorization » (PMF) ou par bilan de masse comme le « Chemical Mass Balance » (CMB).

Les critères qui distinguent fortement la plupart de ces modèles concernent le nombre d'échantillons ainsi que le niveau de connaissance nécessaire des sources potentielles, pouvant influencer le site récepteur (*Figure 22*). Les modèles statistiques comme le PMF ont besoin d'un très grand nombre d'échantillons mais d'une connaissance très restreinte des sources émettrices sur le site. Au contraire, les méthodes de bilan massique comme le CMB nécessitent une grande connaissance de l'ensemble des sources principales émettrices mais peuvent être, dans l'absolu appliquées sur un seul échantillon.



*Figure 22* : Etat du niveau de connaissance des sources selon les modèles récepteurs utilisés. ([49])

Une large bibliographie existe sur l'application des modèles récepteurs aux sources de  $PM_{10}$  et  $PM_{2,5}$  en Europe. La comparaison d'un grand nombre des résultats de ces études a mis en évidence le manque de connaissances sur les incertitudes de certains modèles et le besoin d'harmonisation des différentes approches pour une meilleure inter-comparaison des résultats obtenus sur les sites Européens ([21], [265]). En 2014, un guide d'harmonisation à l'échelle européenne des méthodologies d'utilisation des modèles récepteurs a été proposé afin de combler les manques ([49]). Une description très succincte des approches de type CMB et PMF est présentée dans la suite de ce paragraphe.

### 2.2.1. Chemical Mass Balance (CMB)

Le modèle CMB a été introduit à partir des années 1970 par l'US-EPA (United State Environmental Protection Agency). Il est encore couramment utilisé pour l'étude des sources de PM et de l'OM ([92], [184], [201], [217], [220], [248]). Ce modèle s'appuie sur des profils chimiques de sources d'émissions constitués de composés marqueurs  $i$  en concentration relative par rapport au carbone organique (OC). L'approche consiste à décomposer un profil d'échantillons ambiants observé sur le site  $k$ , en une combinaison linéaire de profils de sources  $j$ . Les profils de sources sont choisis dans la littérature ou construits à l'aide de mesures sur site majoritairement impactés par une source en fonction des caractéristiques connues du site d'étude. Ce modèle peut être formalisé par l'équation suivante :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} \cdot a_{ij} \cdot s_{jk}$$

avec  $a_{ij}$  la concentration relative du composé  $i$  au sein de la source  $j$ ,

$f_{ijk}$  le coefficient de fractionnement caractérisant les modifications de  $a_{ij}$  pouvant subvenir lors du transport fixé à 1 (phénomène d'évaporation-condensation, déposition...),

$s_{jk}$  est la concentration observée sur le site  $k$  provenant de la source  $j$ . Ce facteur est calculé par le modèle et correspond à la contribution relative de la source  $j$  sur les concentrations observées sur le site  $k$ .

La performance statistique du modèle est estimée à l'aide d'un ensemble d'outils mathématiques et de tests statistiques tel que le coefficient de corrélation (R-square) entre l'OC mesuré et calculé, le Chi-square et le T-test. Les préconisations du guide européen d'utilisation des modèles récepteurs définissent qu'un résultat est fiable lorsque le coefficient de corrélation est supérieur à 0,8 et que le Chi-square est inférieur à 4 ([49]). Une mauvaise corrélation et un Chi-square supérieur à 4 peuvent résulter d'un manque et/ou un mauvais choix de profils, ou encore d'un composé défini comme traceur dans les profils de sources mais dont les concentrations se situent en dessous des limites de détection.

Ce modèle repose, comme tout modèle récepteur sur la conservation du bilan de masse entre l'émission et le site d'étude. Cela suppose que les marqueurs qui sont introduits dans les profils de sources sont considérés stables dans l'atmosphère. De plus, le CMB considère uniquement les processus d'émission primaire à l'aide des profils définis en entrée du modèle. La fraction secondaire de l'aérosol est définie par la différence entre la part de l'OC observée et celle calculée par le CMB. Cela nécessite donc, que la majorité des sources primaires qui contribuent aux concentrations d'OC soit prise en compte dans le choix des

profils. Dans le cas contraire, cela conduirait à une surestimation de la part secondaire de l'aérosol organique.

### 2.2.2. Positive Matrix Factorization (PMF)

En 1993, Paatero pose les premiers fondements du modèle PMF pour l'étude des sources de pollution atmosphérique ([171], [173]). Ce modèle a été développé spécifiquement pour pallier aux lacunes d'identification des sources d'émissions de l'analyse factorielle (ACP). De nombreux travaux de recherches ont appliqué le PMF à l'environnement ; au départ sur la contamination chimique d'effluents liquides retrouvée dans les précipitations ([13], [113]) puis très rapidement sur la détermination des sources de pollution aux particules fines ([106]).

Le modèle général suppose qu'il y a  $p$  sources d'émissions, qui émettent  $m$  espèces chimiques. Ces espèces, une fois émises se retrouvent dans l'environnement où sont quantifiées  $m$  espèces chimiques pour chacun des  $n$  échantillons prélevés. L'expression algébrique du bilan de masse s'exprime sous la forme :

$$X = GF + E$$

où  $X$  représente la matrice des observations d'élément  $X_{ij}$  en  $\text{ng.m}^{-3}$  de taille  $(n \times m)$ , avec  $n$  le nombre d'échantillons et  $m$  le nombre d'espèces chimiques quantifiées,

$G$  la matrice des contributions d'éléments  $g_{ik}$  exprimés en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  de taille  $(n \times p)$ , avec  $n$  le nombre d'échantillons et  $p$  le nombre de sources,

$F$  la matrice des profils d'éléments  $f_{kj}$  exprimés en concentration relative en  $\text{ng.}\mu\text{g}^{-1}$ ,

$E$  la matrice des variances d'éléments  $e_{ij}$

Plus précisément, un élément  $X_{ij}$  est défini comme étant la somme des concentrations de cette espèce pour les  $p$  sources selon l'expression :

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} * f_{kj} + e_{ij}$$

Ce modèle prend en considération certaines contraintes physiques des problèmes étudiés qui sont : la contrainte de non-négativité pour les matrices de profils et de contribution, la pondération des mesures prenant en compte leurs incertitudes et le traitement spécifique des données manquantes ou en dessous de la limite de détection. Tout ceci impose une réalité physique aux solutions renvoyées par le modèle.

Un grand jeu de données est nécessaire pour la convergence de ce modèle. Le modèle recherche un nombre de facteurs optimal pour reconstruire les concentrations des différentes espèces chimiques. Une fois la convergence du modèle terminée, il est nécessaire d'identifier les profils des différents facteurs calculés par le modèle pour l'attribution des sources. La stabilité des facteurs obtenus est évaluée à l'aide d'un ensemble de paramètres automatiquement calculés à l'intérieur du logiciel EPA-PMF v3. Cette version du code a été adaptée pour une prise en main plus aisée par l'US-EPA et est disponible gratuitement sur internet ([www.epa.gov](http://www.epa.gov)). Le nombre de facteurs optimums déterminés est évalué par l'analyse de la valeur  $Q$  et des résidus. Le test de rotation des lignes et colonnes de la matrice d'entrée (Fpeak) puis l'itération successive du modèle (bootstrap) permettent de connaître la stabilité

des facteurs obtenus. Enfin l'attribution des sources à chaque facteur est nécessaire et constitue l'étape essentielle à la finalité de l'application de la PMF. L'identification des facteurs est réalisée à l'aide des composés chimiques introduits et de leurs répartitions dans ces différents facteurs. Il est donc nécessaire d'avoir une connaissance préalable de la géochimie des principales sources potentiellement rencontrées afin de les attribuer aux différents facteurs.

### 2.2.3. Modèles de régression multivariée (MLR/MNLR)

Les approches de régression multivariée sont basées sur la détermination d'une fonction de plusieurs variables  $X_n$  (variables explicatives) permettant de déterminer dans une certaine mesure le comportement d'une tierce variable  $Y$  appelée variable dépendante. La plupart des approches de régression émettent l'hypothèse que cette relation est linéaire ([53], [118], [121], [233]). On appelle ces approches des modèles de régression linéaire multivariée (MLR). La forme générale de l'équation de régression est la suivante :

$$Y = a + b_1.X_1 + b_2.X_2 + \dots + b_n.X_n$$

avec  $(a, b_1, b_2, \dots, b_n)$  les paramètres de corrélation calculés par la régression.

Le modèle est optimisé par l'approche des moindres carrés pour l'ensemble des variables explicatives introduites. La robustesse du modèle de régression est évaluée par un ensemble de paramètres diagnostiques qui sont : le coefficient de détermination (R-square), le test de non colinéarité (tolérance), l'analyse des résidus, le test de nullité du coefficient de détermination  $R^2$  (F-test) ou des coefficients de la régression (t-test) ([163]). Les variables dépendantes couramment utilisées sont les concentrations mesurées en HAP particulière dans l'air ambiant comme le benzo(a)pyrène ([20]), ou encore des concentrations en composés gazeux comme le monoxyde de carbone ([53]). Le choix des variables explicatives est très large. Dans la littérature, on peut noter l'utilisation de différents composés traceurs de sources comme les monosaccharides anhydres (combustion du bois), le carbone élémentaire (source véhiculaire) ou encore certains métaux (sources industrielles). Il est possible de prendre en compte l'influence des conditions météorologiques sur la dispersion atmosphérique comme les précipitations, les vitesses de vent ou encore la température, contrairement aux modèles CMB ou PMF3.0. Enfin, on peut noter l'utilisation de ratios spécifiques entre HAP (Flu/(Fly+Pyr) et Ind/(Ind+B(ghi)P) comme variables dans une approche de résolution de type Monte Carlo ([227]). Des résultats intéressants sont obtenus grâce à cette approche en complément des approches isotopiques du carbone pour la détermination de source de la matière organique fossile (charbon, bois et pétrole).

Plus récemment, une approche de régression multivariée pour la détermination et la quantification des sources de HAP dans la vallée de Po en Italie a été introduite ([257], [258]). L'originalité de ces travaux porte sur l'utilisation d'un modèle non-linéaire multivariée (MNLR) utilisant un ensemble de composés organiques traceurs de sources et des paramètres météorologiques comme la hauteur de la couche de mélange ou la température. La régression non-linéaire est définie par l'équation suivante :

$$\sum 3PAH = \exp \left[ a + b.[H] + c.[H]^2 + d.[L] + e.[L]^2 + f.T(K) + g.T(K)^2 + h.MH(m) + i.MH(m)^2 + j.[H].[L] + k.[H]^2.[L]^2 \right]$$

avec [H] et [L] les concentrations en  $\text{pg.m}^{-3}$  d'hopanes et de lévoglucosan, les traceurs de sources des émissions véhiculaires et de la combustion du bois respectivement, T et MH(m) la température exprimée en Kelvin (K) et la hauteur de la couche de mélange en mètre, a à k, les paramètres de corrélation de la régression mathématique.

La variable explicative utilisée dans ce cas est une somme de 3 HAP particulières : benzo(b+j)fluoranthène, benzo(e)pyrène et benzo(ghi)pérylène. Ces HAP ont été sélectionnés pour leur caractère particulaire et leur stabilité atmosphérique vis-à-vis des réactions photochimiques. Une bonne corrélation est obtenue entre les HAP modélisés par l'équation de régression et les concentrations de HAP observées en air ambiant ( $R^2 > 0,912$ ). Cette méthodologie a l'avantage d'être simple d'utilisation et d'être applicable à un petit nombre d'échantillons (~20 à 30). La prise en compte des conditions météorologiques dans ce modèle est aussi un avantage lors d'étude sur des sites fortement impactés par une dynamique atmosphérique spécifique comme les milieux de montagne.

#### 2.2.4. Mesure d'absorption : modèle Aéthalomètre

La mesure de l'absorption lumineuse de l'aérosol est un moyen optique d'estimation et quantification des sources d'émissions. Cette méthode s'appuie sur les propriétés optiques de l'aérosol de combustion mesurées sur le site récepteur. Elle permet de différencier les sources émettrices d'un aérosol coloré « brown carbon » en anglais, principalement émis par la combustion du bois, d'un aérosol noir « black carbon » (BC) provenant de la combustion de matière fossile. Les couleurs de l'aérosol sont attribuées à la présence d'espèces organiques constitutives de l'OC associées à des particules de suie qui absorbent vers 400nm. A l'inverse, un aérosol carboné purement graphitique possède une absorption vers l'infrarouge autour de 850-900 nm ([126], [249]). Les propriétés optiques de l'aérosol sont mesurées à l'aide d'un aéthalomètre sur 7 longueurs d'onde, couvrant un large spectre de l'ultraviolet (390 nm) à l'infrarouge (950 nm). Les propriétés d'absorption de l'aérosol analysé sont directement reliées aux caractéristiques de la source de combustion émettrice. La détermination des concentrations de BC par absorption n'est pas récente et plusieurs appareils fonctionnent sur ce principe d'atténuation de la lumière incidente à travers un filtre quartz impacté ([25]). Il a été démontré que l'étude de cette atténuation selon différentes longueurs d'onde permettait de différencier le carbone suie provenant de la combustion du bois, de celui de la matière fossile. On peut définir un coefficient d'absorption  $b_{abs}$  pour chaque longueur d'onde. La concentration de carbone élémentaire (BC) est reliée à ce coefficient par l'équation suivante calculée à 880 nm :

$$[BC] = \frac{b_{abs}(\lambda)}{\sigma_{abs}(\lambda)}$$

avec  $b_{abs}(\lambda)$  le coefficient d'absorption exprimé en  $\text{m}^{-1}$  et  $\sigma_{abs}(\lambda)$  la section efficace d'atténuation spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) à la longueur d'onde ( $\lambda$ ).

La dépendance spectrale du coefficient d'absorption aux différentes longueurs d'onde est représentée par le coefficient exponentiel d'absorption ou « Absorption Angstrom Exponent en anglais » noté  $\alpha$  suivant la relation :

$$b_{abs(\lambda)} = A \cdot \lambda^{-\alpha}$$

avec A, la constante de proportionnalité de la fonction puissance associée.

La valeur de cet exposant permet de déterminer l'origine des émissions du carbone suie analysé. Un aérosol carboné provenant de la combustion du bois est émis avec une part importante de matière organique donc une absorption plus importante dans l'ultraviolet. La valeur du coefficient exponentiel d'absorption tend vers 2,1 alors qu'un aérosol de combustion de la matière fossile, purement graphitique, possède un coefficient exponentiel autour de 1 comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau 6 : Récapitulatif des valeurs de  $\alpha$  déterminées dans la littérature selon la nature de l'aérosol.

Références	Nature de l'aérosol	Plage de longueurs d'onde (nm)	$\alpha$ (AAE)
[126]	Chauffage au bois	300-1000	2,2
	Feu de savane		1,8
	Trafic routier		0,8-1,1
[222]	Suie avec OC<20%	200-1000	1,0
	Suie avec OC~50%		2,2-3,5
[203]	Four de cuisson	467-660	1-5
[51]	Episode saharien en haute altitude	370-950	1,5
[48]	Combustion du bois	467-660	2,1
	Fond urbain	467-660	1,0
[72]	Eté/hiver fond urbain	370-950	1,1-1,3
[99]	2,5 années d'analyse en sites urbains/ruraux Suisse	370-950	0,9-1,4

Cette différence de propriétés physiques d'absorption est utilisée pour pouvoir déconvoluer ces deux sources d'émissions. En utilisant la loi de Beer-Lambert, il est possible d'obtenir plusieurs relations entre les coefficients d'absorption  $b_{abs(\lambda)}$ , les longueurs d'onde d'analyse et les coefficients exponentiels  $\alpha$ . Le modèle de déconvolution des sources d'émissions du BC repose sur l'ensemble de ces relations qui sont définies comme suit :

$$\frac{b_{abs,trafic}(470\text{ nm})}{b_{abs,trafic}(950\text{ nm})} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{trafic}}$$

$$\frac{b_{abs,bois}(470\text{ nm})}{b_{abs,bois}(950\text{ nm})} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{bois}}$$

$$b_{abs}(\lambda) = b_{abs,trafic}(\lambda) + b_{abs,bois}(\lambda)$$

La résolution du système d'équation permet de calculer la part de carbone suie attribuable à la combustion du bois et celle provenant de la combustion d'un combustible fossile. Récemment, de nombreux travaux ont utilisé ce genre d'approche pour déconvoluer

les sources de carbone suie sur différents sites en Europe. Par exemple, les travaux effectués sur Paris ont permis de mettre en évidence la part significative de la combustion du bois dans les concentrations de  $PM_{2.5}$  observées, allant jusqu'à 64% de la masse de particules durant les weekends quand la circulation automobile est moins importante ([72]). Des études sur du long terme en suivi continu peuvent être faites avec cette approche contrairement à certains modèles récepteurs comme le CMB. La faisabilité d'une étude au long terme et son intérêt pour la déconvolution des sources de la matière carbonée sont reportés dans les travaux d'une équipe suisse de l'EMPA ([99]).

L'intercomparaison de cette approche avec d'autres méthodologies de quantification et répartition des sources de PM a été faite ([71]). Ces travaux montrent une bonne corrélation entre les approches de déconvolution utilisant des données optiques avec celles de déconvolution utilisant des données chimiques comme le CMB décrit précédemment.

### 3. Applications et limites des différentes méthodologies aux sources d'émission de HAP

Les applications les plus répandues et historiquement les plus anciennes à la détermination et quantification des sources de HAP sont les approches qualitatives par l'étude de ratios spécifiques et l'analyse en composantes principales (ACP). L'utilisation des ratios spécifiques en HAP suppose que ces ratios restent constants entre l'émission et le site récepteur. La grande majorité des publications utilisent ces ratios pour séparer les différentes sources de combustion en posant l'hypothèse que les profils en HAP et les ratios définis à l'intérieur de ces profils sont uniques aux différentes sources d'émissions ([27], [59], [67], [70], [197], [231], [287], [294]). Ces ratios spécifiques ne sont pas uniquement définis pour des HAP entre eux. Certaines publications utilisent des ratios entre HAP et HAP méthylés comme le ratio méthyl-phénanthrène/phénanthrène. Ce ratio est utilisé par exemple pour mieux séparer les sources de combustions véhiculaires diesel et essence ([12]).

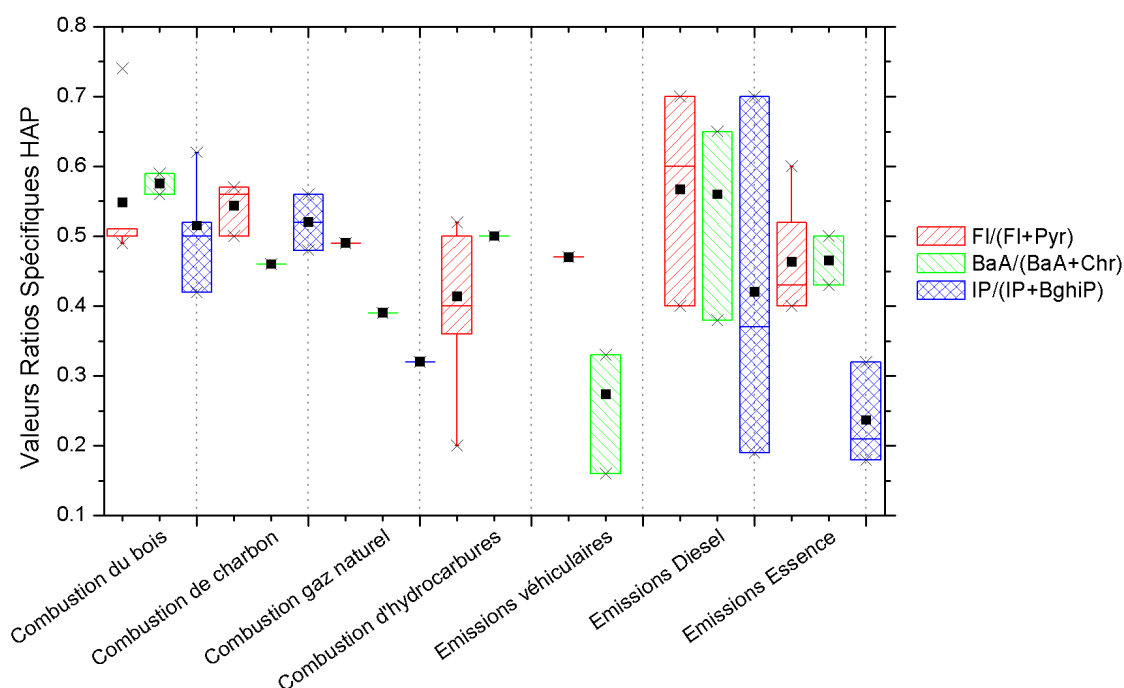


Figure 23 : Représentation de 3 différents ratio HAP et leurs différentes valeurs selon les sources d'émission ([79]).



Mais de nombreuses limitations sont mises en évidence pour l'utilisation de cette méthodologie, liées à la réactivité des HAP dans l'atmosphère, à la répartition gaz/particules pouvant modifier les ratios ou encore les très grandes similitudes entre les ratios selon les sources. Malheureusement, la très grande diversité des études, des conditions de prélèvements et des incertitudes de mesure, font que les valeurs de ratios changent significativement selon les publications depuis 30 ans. Comme le montre la Figure 23, si l'on représente les ratios  $Fl/(Fl+Pyr)$ ,  $B(a)A/(B(a)A+Chr)$  et  $IP/(IP+B(ghi)P)$ , on constate que selon les travaux sélectionnés les valeurs de ratio pour une source d'émissions changent significativement. On ne peut visiblement pas séparer correctement les sources véhiculaires des sources de combustion de bois car la variabilité des ratios HAP est très grande. Pour les émissions véhiculaires diesel, le ratio  $IP/(IP+B(ghi)P)$  varie entre 0,19 et 0,70 ([40], [183]), ce qui correspond au domaine de valeurs de ce même ratio rapportées pour la combustion du bois variant de 0,42 à 0,62 ([79], [84]).

En effet, il apparaît peu judicieux de déterminer des sources de HAP uniquement basé sur ce type d'approche ([28], [80], [116], [117], [252]). Les HAP possèdent des temps de demi-vies dans l'atmosphère différents selon leurs propriétés physico-chimiques et leur réactivité. Par exemple, le ratio  $(ANT/(ANT+PHE))$  est très sensible aux réactions photochimiques qui peuvent se produire dans l'atmosphère ([123]). De même il a été démontré que le ratio couramment utilisé  $(B(a)P/(B(a)P+B(e)P))$  possède un comportement diurne lors des journées fortement ensoleillées ([6]).

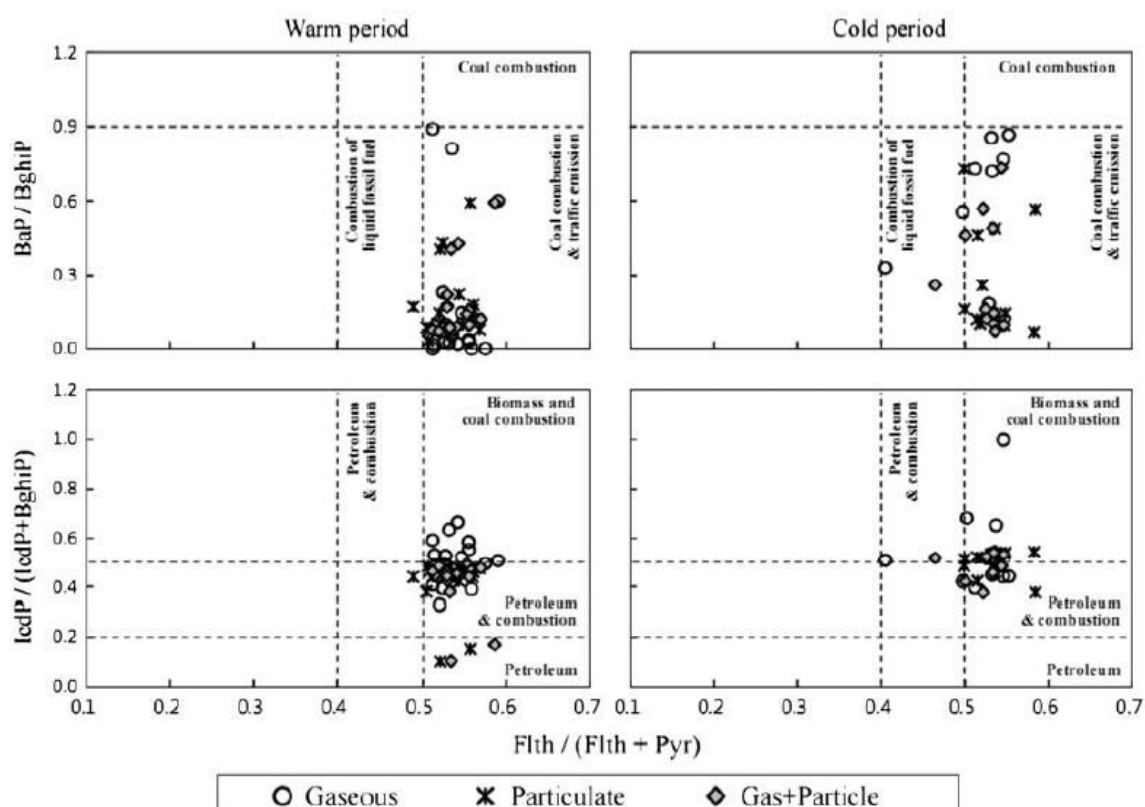


Figure 24 : Exemple d'application de l'approche ratio-ratio HAP/HAP ([175]).

Des approches couplées avec une analyse en composantes principales (ACP) ont été développées afin de pouvoir prendre en compte la variabilité et l'évolution de ces ratios dans

l'atmosphère. De nombreuses publications utilisent ces approches pour la déconvolution des sources de HAP ([30], [56], [242]). L'application des ACP sur un grand ensemble d'échantillons a permis de remonter à un ensemble de sources de combustion. Les principales sources facilement séparées par l'ACP sont généralement les émissions véhiculaires, la combustion du bois et parfois la séparation diesel/essence selon les variables introduites. Il est visiblement très difficile d'utiliser cette méthodologie pour une complète séparation de ces sources et leurs quantifications correctes ([70], [128], [152], [239]) en raison de la colinéarité de certaines sources. De plus, dans ces méthodologies très peu d'informations sont notées sur les émissions du secteur industriel, pourtant fortement émetteur de HAP.

Des approches ratio-ratio entre composés de la même famille ou entre HAP/EC ont été développées (*Figure 24*) ([201]). Mais là encore il s'avère difficile de séparer correctement certaines sources comme la source de combustion du bois et les émissions de charbon. Cela illustre encore les très fortes similitudes entre les différents profils de HAP de certaines sources d'émissions. Enfin ces approches demeurent principalement des méthodes qualitatives. Elles permettent une estimation rapide et plus ou moins précise de l'influence de différentes sources sur le site récepteur. Mais elles ne permettent pas une quantification des sources. Il est alors nécessaire d'utiliser des approches de type modèle récepteur pour obtenir une quantification précise des différentes sources de HAP.

L'application des modèles récepteurs à la détermination des sources de HAP est aussi largement documentée dans la littérature. Leur utilisation ne s'est pas uniquement restreinte au compartiment atmosphérique. Plusieurs travaux récents rapportent l'utilisation de ces modèles pour la détermination des sources de HAP dans les sols et sédiments par l'approche CMB ([33], [47], [136], [244]), par l'utilisation d'un couplage d'analyses factorielles et modèles de régression linéaire ([161], [233], [244], [297]) ou encore par l'approche statistique PMF ([36], [247], [283]).

Dans l'atmosphère, les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont principalement émis par l'ensemble des processus de combustion. Le principal enjeu de la détermination de leurs sources est d'estimer les contributions des différentes sources de combustion émettrices qui peuvent contribuer aux concentrations de HAP observées sur le site récepteur. De nombreux travaux ont pu appliquer ces modèles pour la détermination d'un ensemble de processus de combustion présents sur les sites d'étude. Ces études, le type de modèles récepteurs utilisés et les principales sources de combustion mis en évidence sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 7 : Récapitulatif des modèles récepteurs pour la détermination des sources de HAP.

Réf.	MR utilisé	Principales sources identifiées												
		pyrolytiques						pétrogéniques						
		Comb. naturelle	Comb. bois	Comb. charbon	Comb. coke	Gaz naturel	Incineration/décomposition de déchets	Comb. fossile	Industrie métal. /pétrole	Emissions véhiculaires essence/diesel	Evaporation des pétroles imbrulés	Resuspension / débris de route	Chauffage domestique	Cooking
[239]	PCA/MLR		-	-	-	-		-		-				
[138]	PCA/MLR			-						-	-			
[95]	PCA/MLR			-			-			-		-		
[118]	PCA/MLR	-						-			-			
[148]	PMF			-						-	-			
[167]	PMF		-	-			-	-		-				
[34]	PMF			-						-			-	
[109]	PMF			-					-	-			-	
[175]	PMF			-		-			-	-				
[121]	PMF					-				-	-			
[129]	PMF		-	-						-	-			
[241], [243]	PMF			-						-				
[262]	PMF	-						-				-		
[187]	CMB									-			-	
[136]	CMB									-			-	
[220]	CMB		-							-		-		-
[261]	CMB									-				-
[285]	CMB			-		-			-	-				
[131]	CMB		-	-	-	-				-				
[94], [269]	CMB		-	-		-				-				

Les sources de combustion identifiées et quantifiées par ces approches sont majoritairement les sources mobiles liées aux émissions véhiculaires diesel ou essence et les émissions liées au chauffage comme le charbon, le gaz naturel, ou encore la combustion du bois ([129], [167]). Certains auteurs obtiennent d'intéressants résultats en traitant de manière saisonnière leurs données temporelles. Ils séparent leurs échantillons en fonction de deux périodes : période froide et période chaude ([34], [148], [175]). Par exemple, Ma et al. (2010) ([148]) mettent en évidence par une approche PMF la présence en été d'un facteur d'évaporation du pétrole imbrulé contribuant à 18% des concentrations observées sur un site urbain chinois. Ce facteur est aussi retrouvé dans différentes études en Egypte et aux Etats-Unis ([121], [129]). L'introduction d'autres traceurs organiques comme les composés aromatiques soufrés (HAPS) permet l'identification de certaines sources industrielles comme les activités métallurgiques et l'utilisation de fioul pour le chauffage domestique ([109], [121]). L'utilisation de ces composés pour séparer les différentes combustions des sources mobiles (véhiculaire diesel et essence) a également été mise en évidence dans certaines publications ([241]). Et ce bien que leur capacité à tracer actuellement la source véhiculaire diesel dans l'air ambiant reste à être justifiée vis-à-vis de l'évolution potentielle de leurs sources d'émissions, l'utilisation de profils de HAP couplés à d'autres composés organiques (HAPS, méthyl-HAP) ou inorganiques (sulfate, nitrate, carbone élémentaire) permet de déterminer un plus grand nombre de sources qui ne sont plus attribuées à de la combustion mais plutôt à des apports de transport longue distance, ou des rémissions de sol (apports terrigène et biogénique) ([243], [262]). De plus, certains modèles comme le CMB permettent l'introduction de profils spécifiques originaux comme des profils d'émissions de cuisson ([202]) ou encore des profils de décomposition de déchets verts ([184]) afin de rechercher l'influence de source plus ponctuelle.

Malgré la grande diversité des modèles récepteurs applicables à la déconvolution des sources de HAP, les limitations sont très similaires aux limitations rencontrées pour les méthodes qualitatives. Les profils de sources uniquement basés sur les HAP sont très similaires entre plusieurs sources, pouvant introduire un biais d'identification et de quantification dans ces modèles ([68], [79]). De plus, la stabilité des HAP introduits dans les profils est à prendre en compte. Ces profils peuvent changer selon l'éloignement des sources d'émissions par rapport au site d'étude. L'une des solutions pour minimiser ces changements de profils serait d'utiliser des profils de HAP locaux, construits à l'aide de données à l'émission ou en proximité des sources locales présentes sur le site récepteur ([131]).

## C. Constat et objectifs du travail de thèse

Depuis plusieurs années, l'étude de la qualité de l'air est devenue un enjeu de santé publique en France et dans la région Rhône-Alpes, plus particulièrement. De nombreux travaux, cités précédemment ont pu montrer la spécificité des vallées alpines vis-à-vis des problématiques de la pollution atmosphérique. Des taux de particules importants ont été quantifiés en vallées, similaires à ceux trouvés en proximité de grandes agglomérations de la région, provoquant le déclenchement d'un certain nombre de mesures de restriction des émissions. Ce problème récurrent des nombreux dépassements en vallées est pris très au sérieux et fait l'état de plusieurs mesures de limitation des émissions par l'intermédiaire des différents PPA. Ce problème est devenu récemment un problème national avec la mise en demeure de la région Rhône-Alpes pour le non respect des normes européennes concernant les taux de particules fines dans l'air.

Cette thèse se structure sur un socle de connaissances et de savoir-faire initialement présents au sein du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement (LCME) depuis plusieurs années. Plusieurs projets de recherches d'envergure nationale et internationale ont permis de mettre en place un certain nombre de méthodologies d'estimation et de quantification des sources d'émissions de particules essentiellement. Plus particulièrement, un savoir-faire sur le prélèvement et l'analyse de l'aérosol organique, a été développé. Le but était d'appliquer des outils de type modèle récepteur comme le CMB sur les différents sites de fonds de vallées, pour la quantification des sources de particules. Suite à ces différents travaux, un ensemble de constat a pu être fait, avec la mise en lumière de certains manques dans ces différentes méthodologies. Il apparaît maintenant clairement, qu'un ensemble de limitations existent lors de l'utilisation des modèles classiques de répartition et quantification des sources de pollution. Ces limitations sont d'autant plus importantes, lors de l'utilisation de ces modèles, pour la détermination des sources de polluants organiques constitutifs des particules, comme les sources d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). En vallées alpines, les récents travaux effectués au laboratoire ont montré d'importants biais possibles dans l'utilisation des profils chimiques de sources. En effet, certaines sources d'émissions comme la combustion du bois et les émissions industrielles majoritaires en vallées, sont très difficilement séparables par les méthodologies classiques d'étude des sources d'émissions. Cette limitation apparaît par la grande similitude des différents profils chimiques des composés organiques (HAP essentiellement) et par le manque crucial de composés spécifiques aux industries présentes sur ces sites. Ce secteur est pourtant primordial en ce qui concerne les émissions de HAP et constitue un enjeu majeur pour l'amélioration de la qualité de l'air des populations locales. En parallèle, la mise en évidence de l'impact important de la combustion du bois sur les atmosphères de vallées a poussé les pouvoirs publics à mettre en place des mesures d'amélioration des appareils de chauffage au bois. Ces mesures doivent alors être évaluées pour connaître plus finement leurs impacts et leur efficacité sur la réduction des émissions de la combustion du bois.

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse s'inscrivent dans une volonté d'amélioration des connaissances des différentes sources émettrices de polluants particulaires (PM) et organiques (HAP). Ainsi l'objectif principal est de développer une méthodologie de quantification de l'influence des sources d'HAP sur leurs concentrations atmosphériques. Afin de répondre aux limitations fortes rencontrées lors de précédents travaux, la stratégie d'étude s'appuiera sur :

- le développement d'analyses de nouveaux composés organiques dans le but d'augmenter le panel de composés traceurs quantifiés,
- une caractérisation des signatures chimiques de sources majeures d'émission d'HAP de type industriel,
- le développement de nouveaux outils de détermination des sources d'HAP et leur confrontation sur des sites variés avec les outils classiques de type modèle récepteur déjà existants.

Le manque d'informations sur leurs géochimies (compositions chimiques, composés traceurs spécifiques...) n'a pas permis, jusqu'à présent, d'identifier correctement les sources industrielles. La recherche de nouveaux traceurs organiques spécifiques de source sera faite afin de proposer des profils viables et applicables dans les méthodologies de déconvolution des sources, déjà existantes. Une spéciation chimique plus large des composés organiques

(HAPS, méthyl-HAP...) constitutifs des PM pourra permettre une amélioration des connaissances chimiques des profils de sources déjà disponibles dans la littérature, afin de supprimer les similitudes existantes mises en évidence pour certains composés comme les HAP. L'exploration de ces composés sur un grand nombre d'échantillons de sites à typologies variables comme des sites urbains, ruraux ou encore en proximité industrielle, permettra de faire un bilan de ces composés dans l'atmosphère et d'évaluer leur pertinence à être quantifiés sur des sites sous influence industrielle.

De plus ces méthodologies sont appliquées essentiellement aux sources de PM mais sont peu utilisées pour les sources de composés organiques comme les HAP. Le développement d'une méthodologie de déconvolution de sources de HAP, basée sur l'utilisation de régression non linéaire multivariée (MRNL), est envisagé. Cette méthodologie permettra d'introduire de nouveaux traceurs organiques de source et d'inclure une notion de dynamique atmosphérique qui n'est, actuellement, pas prise en compte dans les méthodologies classiques. Cette dynamique atmosphérique est pourtant essentielle pour la compréhension des phénomènes intenses de pollution qui peuvent être fréquents en vallées. L'exploitation plus fine des méthodologies CMB et PMF vis-à-vis des sources de HAP permettra la comparaison de ces approches afin d'évaluer la robustesse de ces nouveaux traceurs et des modèles de régression non-linéaire de déconvolution de sources.

## Chapitre 2 : Echantillonnage et analyses de l'aérosol atmosphérique

---





# Chapitre 2 : Echantillonnage et analyses de l'aérosol atmosphérique

<b>A. INTRODUCTION .....</b>	<b>60</b>
<b>B. DESCRIPTION DES PRELEVEMENTS ET DE L'APPAREILLAGE MIS EN PLACE SUR LE TERRAIN.....</b>	<b>60</b>
1. INSTRUMENTATIONS DE COLLECTE DE L'AEROSOL ATMOSPHERIQUE.....	60
1.1. <i>Prélèvements de la phase gazeuse et particulaire .....</i>	<i>60</i>
1.2. <i>Sélection granulométrique de l'aérosol impacté .....</i>	<i>62</i>
1.3. <i>Protocole de nettoyage et de conditionnement des échantillons .....</i>	<i>63</i>
1.4. <i>Prise en compte des artefacts de mesure et des contaminations .....</i>	<i>64</i>
2. INSTRUMENTATION DE MESURE EN CONTINU SUR SITE.....	65
2.1. <i>Analyses des polluants réglementaires .....</i>	<i>65</i>
2.2. <i>Analyse du carbone suie par Aethalomètre .....</i>	<i>66</i>
2.2.1. <i>Description de la mesure .....</i>	<i>66</i>
2.2.2. <i>Corrections des artefacts de mesure .....</i>	<i>68</i>
2.3. <i>Données météorologiques .....</i>	<i>69</i>
<b>C. ANALYSE CHIMIQUE DES AEROSOLS PRELEVES .....</b>	<b>70</b>
1. PROTOCOLES D'EXTRACTION DES COMPOSES ORGANIQUES DES PUF ET DES FILTRES.....	70
2. SPECIATION DE LA FRACTION ORGANIQUE .....	72
2.1. <i>Analyse de la fraction carbonée (OC, EC) par méthode thermo-optique.....</i>	<i>72</i>
2.2. <i>Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques par HPLC-Fluorescence.....</i>	<i>74</i>
2.3. <i>Analyse des monosaccharides anhydres par GC/MS après dérivation.....</i>	<i>75</i>
2.4. <i>Analyses des Alcanes, Methyl-HAP et HAP soufrés par GC/MS en mode SIFI .....</i>	<i>77</i>
3. SPECIATION DE LA FRACTION INORGANIQUE .....	80
3.1. <i>Analyse des éléments métalliques par ICP-MS .....</i>	<i>80</i>
3.2. <i>Analyses des ions majeurs et acides organiques à faibles poids moléculaires par IC....</i>	<i>80</i>
4. CONTROLE QUALITE ET PERFORMANCE ANALYTIQUES .....	81
4.1. <i>Suivi de la qualité d'extraction et d'analyse.....</i>	<i>81</i>
4.2. <i>Coefficients de variation et limites de détection.....</i>	<i>82</i>
<b>D. LES SITES D'ETUDE ET RECAPITULATIF DES PRELEVEMENTS .....</b>	<b>83</b>
1. SITES EN PROXIMITE DIRECTE DE SOURCE (CHAMP PROCHE).....	84
1.1. <i>En proximité routière .....</i>	<i>84</i>
1.2. <i>En proximité industrielle .....</i>	<i>85</i>
2. SITES EXPOSES.....	85
2.1. <i>Sites de vallées alpines .....</i>	<i>85</i>
2.2. <i>Sites urbains .....</i>	<i>87</i>
3. BILAN DES PRELEVEMENTS .....	87

## A. Introduction

Ce chapitre expose les différentes stratégies de prélèvement, d'échantillonnage et d'analyse mises en place durant ces travaux de thèse. La phase particulaire de l'aérosol a particulièrement été étudiée et analysée car ce travail a été orienté très rapidement vers des polluants essentiellement en phase particulaire dans l'atmosphère (cf Chapitre I). Une description des appareils de prélèvement des aérosols est présentée en début de ce chapitre suivie de celle des différentes analyses effectuées sur les séries d'échantillons collectés. La dernière partie est consacrée à la description des différents sites de prélèvements et des études ayant servis de support pour répondre aux objectifs de ces travaux.

## B. Description des prélèvements et de l'appareillage mis en place sur le terrain

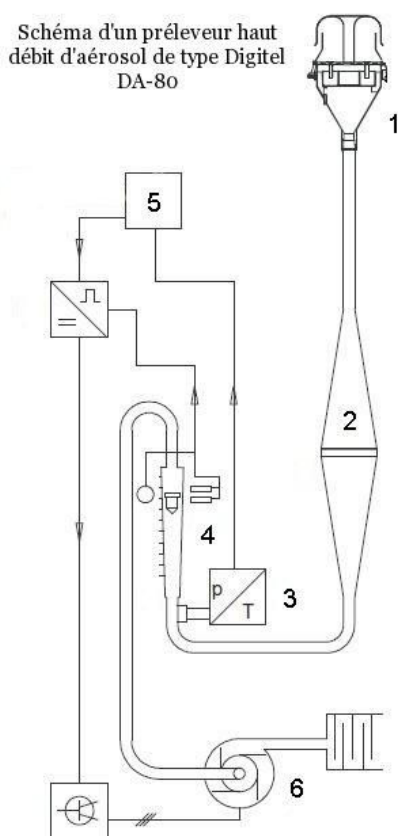
### 1. Instrumentations de collecte de l'aérosol atmosphérique

La collecte des aérosols s'effectue de manière standardisée et normalisée sur filtre. L'ensemble des réseaux de surveillance de la qualité de l'air utilise ce type de prélèvement, majoritairement pour le suivi de certains polluants réglementaires comme les HAP avec le benzo(a)pyrène ou encore les métaux. Cette méthodologie de prélèvement a l'avantage d'être peu onéreuse et facile à mettre en œuvre pour des études ponctuelles. Cependant, elle n'est pas adaptée pour des suivis au long terme sur des zones géographiques éloignées ou pour l'étude de processus atmosphériques rapides. Ci-dessous sont présentés les appareils de prélèvement de l'aérosol utilisé dans ces travaux.

#### 1.1. Prélèvements de la phase gazeuse et particulaire

L'aérosol atmosphérique est un mélange hétérogène d'une phase condensée (solide ou liquide) en équilibre avec la phase gazeuse qui l'entoure. Plusieurs systèmes de prélèvement de cet aérosol ont été développés ces dernières années. La plupart des appareils de prélèvement peuvent sélectionner la phase condensée et/ou la phase gazeuse de l'aérosol.

La phase particulaire de l'aérosol est principalement impactée sur filtre selon deux types de prélèvement : par filtration ou par cascade. Ce travail de thèse a été réalisé en collaboration avec plusieurs Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui utilisent les normes exclusivement basées sur de la filtration. De plus des appareils de prélèvement par filtration de type Digitel DA-80 font partie du parc instrumental du laboratoire et sont couramment utilisés lors de nos études. Nous avons donc choisi d'utiliser ces appareils haut et bas débit de type Digitel DA-80, ou équivalent fabriqué au laboratoire LCME, pour l'acquisition des échantillons atmosphériques. Pour la plupart des échantillons, les particules atmosphériques ont été impactées sur des filtres en quartz Whatman QMA de 150 mm de diamètre ou des filtres tissu-quartz de modèle PALL Tissu-quartz de 47 mm. Les surfaces réellement impactées sont de 153,9 cm<sup>2</sup> et 11,95 cm<sup>2</sup> pour les filtres Whatman et Pall, respectivement. Les filtres utilisés sont constitués de fibres de quartz pour pouvoir résister aux fortes températures atteintes lors de l'analyse thermo-optique du carbone organique et du carbone élémentaire (OC/EC).



*Figure 25 : Schéma des différents éléments et photographie d'un préleveur d'aérosol haut-débit largement utilisé dans ce travail de thèse. Légende : (1) tête de prélèvement de type cyclone, (2) chambre de séparation et porte filtre, (3) mesure pression/température, (4) débitmètre volumique à flotteur, (5) microprocesseur de contrôle, (6) pompe équipée d'un silencieux. (Source : Digitel)*

L'aérosol a été collecté à l'aide de deux préleveurs différents de type Digitel DA-80 (Figure 25). Les préleveurs dits « haut-débits » fonctionnent avec un volume de pompage important de l'ordre de  $30 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$  avec la possibilité d'échantillonner plusieurs filtres, qui seront alors stockés dans l'appareil. Le pas de temps d'échantillonnage couramment utilisé est de 24 heures pour l'ensemble des campagnes réalisées. Le stockage des filtres avant et après prélèvement peut entraîner des artefacts de prélèvements liés aux conditions de température et de stockage. La prise en compte de ces différents artefacts est décrite brièvement dans la suite de ce chapitre. Ce type de prélèvements échantillonne une quantité importante de matière sur les filtres impactés ce qui permet l'étude de composés à l'état de trace sur des pas de temps de prélèvements raisonnables. Mais leur utilisation est restreinte aux sites équipés d'une alimentation électrique à proximité, en raison de la nécessité d'une importante puissance d'alimentation. En effet, ils ne peuvent pas être rendus autonomes sur site par des panneaux solaires.

Le second type de préleveur gravimétrique est dit « bas-débit » car il fonctionne avec des débits bien plus faibles que les préleveurs DA-80. Les débits de fonctionnement sont de l'ordre de  $1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ , ce qui présente l'avantage d'avoir besoin d'une source d'alimentation plus faible. Il peut donc être rendu autonome, alimenté par batterie ou panneaux solaires.

L'inconvénient majeur est la faible quantité de matière prélevée par unité de temps en comparaison aux préleveurs « haut-débits ». Les pas de temps de prélèvements sont alors plus longs pouvant aller jusqu'à des prélèvements hebdomadaires (168 heures). Ces appareils ont été utilisés dans ces travaux pour le prélèvement d'échantillon d'air intérieur dans des atmosphères confinées et très concentrées, ce qui a permis une mesure journalière des éléments traces malgré les faibles débits de pompages.

La phase gazeuse de l'aérosol est collectée en aval de la phase particulaire sur un adsorbant. Les adsorbants les plus couramment utilisés pour l'étude des composés organiques semi-volatils sont les adsorbants en mousse de polyuréthane (PUF pour « PolyUrethane Foam » en anglais) et les polymères de type Amberlite XAD-2. Quelques campagnes de mesures durant ce travail ont fait l'objet d'étude de la phase gazeuse de l'aérosol. La PUF a été choisie comme adsorbant en raison de sa maniabilité sur le terrain et de ses bonnes caractéristiques permettant l'utilisation à « haut-débit » en ne générant qu'une faible perte de charge.

### 1.2. Sélection granulométrique de l'aérosol impacté

Dans l'atmosphère, le diamètre des particules varie en fonction de leurs sources et de leurs processus de formation/transformation. Dans le cadre d'étude de la qualité de l'air et de l'impact sanitaire des particules, il apparaît essentiel de pouvoir sélectionner les particules impactées selon leurs tailles. Les têtes de prélèvements, en plus d'isoler les insectes, les gouttes d'eau et de brouillards, permettent une sélection en taille des particules impactées sur le filtre. Le diamètre échantillonné au-dessus duquel les particules sont retenues par la tête de prélèvement est appelé « diamètre de coupure » du dispositif. Plusieurs systèmes de sélection granulométrique existent et sont commercialisés. Les plus utilisés sont les technologies de type cyclones, impacteurs ou élutriateurs. Dans ce travail, seules des têtes de prélèvement de type impacteurs et cyclones ont été utilisés (*Figure 26*).

Pour les deux types de technologie le principe de sélection granulométrique diffère légèrement. Pour l'impaction, les particules entrent à l'intérieur de la tête et sont accélérées par des buses de diamètre plus petit. Pour un même débit de pompage, le diamètre de section de ces buses permet de faire varier la vitesse des particules à l'intérieur de l'impacteur (« moule à gâteau » en rouge *figure 26(a)*). Cela permet ainsi une sélection en taille des particules liée à leurs variations d'énergie cinétique générées par leurs différences de masse. Les plus grosses particules sont retenues dans cette partie de la tête alors que les plus fines (diamètre inférieur au diamètre de coupure) sont acheminées jusqu'au filtre de collecte. Dans un cyclone, les particules sont entraînées dans une canalisation conique, provoquant alors un phénomène de spirale qui propulse les particules les plus grosses dans le récipient de granulation (*figure 26(b)*). La valeur de l'angle de révolution permet ici de faire varier la vitesse des particules. Ainsi seules les particules désirées ne pénètrent pas assez loin dans le récipient de granulation et peuvent traverser la tête. Les valeurs de diamètre de coupure pour chaque tête sont définies par les constructeurs en fonction du débit nominal de prélèvement.

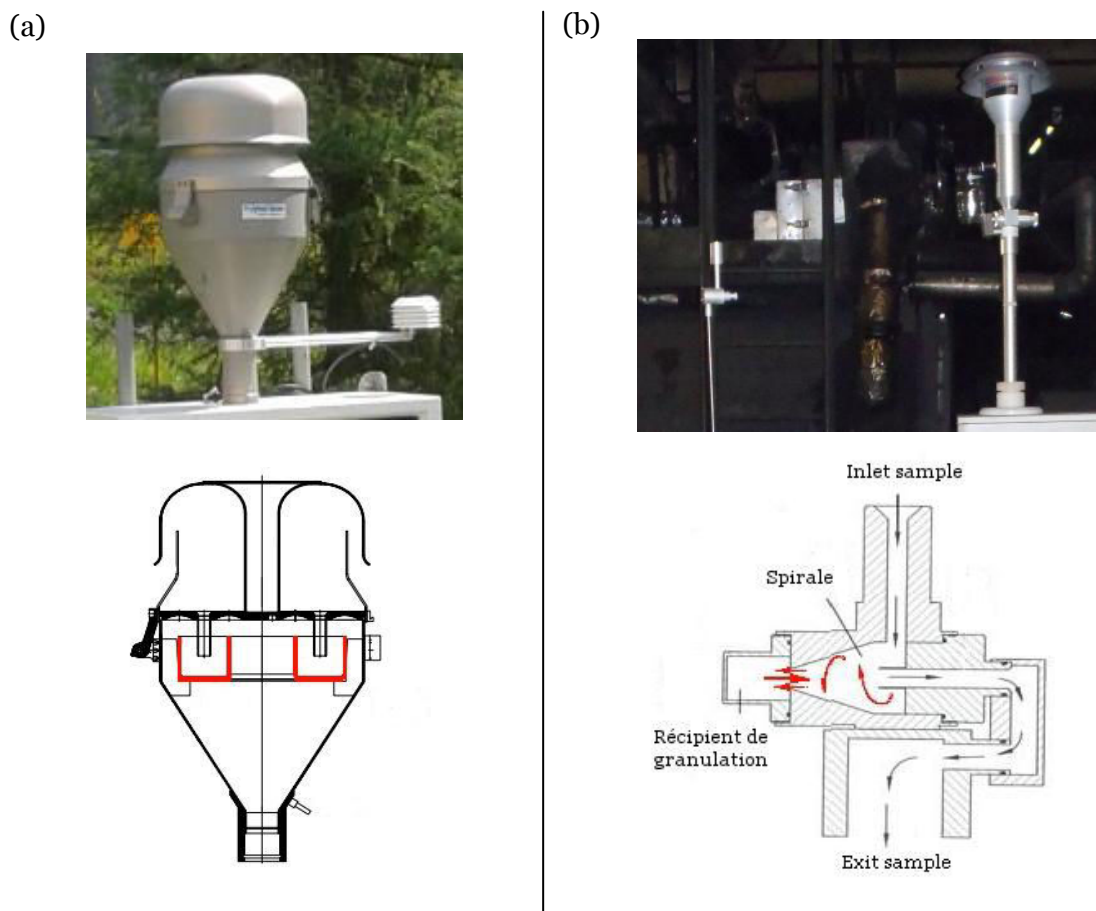


Figure 26 : Schéma de fonctionnement des différentes têtes de prélèvement  $PM_{10}/PM_{2.5}$  (a) par impaction ou (b) par cyclone. (Source : Digitel)

### 1.3. Protocole de nettoyage et de conditionnement des échantillons

Les composés quantifiés dans l'atmosphère sont en très faibles concentrations. Il est alors indispensable de prendre un soin particulier au nettoyage et au conditionnement du matériel qui sera utilisé sur le terrain.

Avant l'échantillonnage, les filtres de prélèvements sont calcinés pendant 12h à 500°C afin de supprimer toutes traces de composés organiques déjà présents sur les filtres. Les mousses de prélèvements (PUF) sont quant à elles conditionnées à l'aide de la méthode *Soxhlet* durant une journée dans un mélange acétone/dichlorométhane (1/1). Les mousses sont ensuite séchées sous aspiration dans un dessiccateur. L'ensemble des éléments nettoyés est ensuite conditionné individuellement dans du papier aluminium et scellé dans un sac en plastique. Ils sont conservés entre -5/+5°C au réfrigérateur. De même les portes-filtres sont nettoyés à l'eau dans laquelle un détergeant alcalin est additionné. Ces portes-filtres et les têtes de prélèvements sont ensuite rincés à l'aide d'un solvant organique (acétone) et d'eau Milli-Q. Une fois séché, le matériel de terrain est emballé dans des sacs plastiques hermétiques en attendant le déploiement sur les sites d'étude.

Lorsque le prélèvement est terminé, les filtres impactés sont déchargés de leurs portes-filtres, emballés, puis repliés sur eux même dans du papier aluminium à l'intérieur d'un sac zippé. Enfin, ils sont conservés à -18°C au congélateur en attendant d'être extrait.

L'ensemble des manipulations de filtres et de nettoyage est réalisé avec des gants nitrile et sous une hotte aspirante pour éviter toute contamination par le manipulateur ou l'environnement du laboratoire.

#### 1.4. Prise en compte des artefacts de mesure et des contaminations

Lors de prélèvements sur filtre, il a été mis en évidence plusieurs artefacts pouvant influencer la masse réelle de l'échantillon prélevé ([260]). Effectivement, les conditions de prélèvement (type de filtre, débit de pompage...) et les caractéristiques physico-chimiques (température, humidité relative, présence d'espèces acides et/ou oxydantes) de l'air ambiant peuvent impacter significativement les concentrations de certains composés semi-volatils (les sulfates, les nitrates et les chlorure) ou encore des espèces organiques comme les HAP qui se trouvent sur les filtres de prélèvement. Les artefacts positifs correspondent à l'augmentation de la masse réellement prélevée par adsorption de composés initialement gazeux au moment du prélèvement. Des espèces gazeuses comme  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ou des COV peuvent s'adsorber à la surface d'ions présents sur le filtre. Cette masse s'ajoute à la matière organique sur le filtre et est alors prise en compte dans le bilan de masse de la phase particulaire de l'aérosol, provoquant ainsi une potentielle surestimation de celle-ci. A l'inverse des phénomènes de re-volatilisation sont constatés pour des espèces semi-volatiles impactées sur les filtres de prélèvement comme le nitrate d'ammonium ou les chlorures. Cette perte de masse liée à un changement de phase des constituants, initialement sous forme particulaire, est appelée « artefact négatif ». Cet artefact peut être important et conduire à des volatilisations jusqu'à 50% en nitrate lors de prélèvements en été ([215]). Les artefacts négatifs ne sont pas uniquement des processus physiques de séparation gaz/particule. Les espèces organiques collectées sur les filtres de prélèvements peuvent subir des transformations chimiques liées à une certaine réactivité en surface du filtre exposé à des espèces (essentiellement gazeuses) oxydantes comme l'ozone. Par exemple, certaines publications montrent que le benzo(a)pyrène, qui est actuellement le seul HAP réglementé dans l'air ambiant, peut subir une oxydation sur le filtre, allant jusqu'à observer une perte de 71% ([31], [158]). Plusieurs études de système de type « dénuder » permettant de supprimer les espèces gazeuses réactives ont été développées afin de minimiser ces artefacts liés à la réactivité chimique. Mais l'utilisation de « dénuder » n'est pas standardisée actuellement et ces systèmes sont encore en cours de validation pour le prélèvement de certains composés organiques. Les prélèvements effectués ont donc été réalisés sans ce système de piégeage avant prélèvement sur les filtres. Ces artefacts ont été minimisés au maximum par des prélèvements effectués dans des enceintes climatisées (température maintenue autour de 18/20°C) selon un protocole strict de mesure et de récupération régulière des filtres impactés.

Lors des campagnes de mesure, les filtres peuvent être pollués par un ensemble de facteurs qui doit être absolument pris en compte lors de l'étude de composés à l'état de trace. Les filtres de prélèvements ne sont pas nécessairement relevés après chaque mesure journalière. Ils sont stockés à l'intérieur des appareils de prélèvement (DA-80) pendant en moyenne une semaine car le relevé des filtres lors des campagnes intensives s'effectue de manière hebdomadaire. Pendant cette période les filtres sont exposés à l'air ambiant et donc à des concentrations de composés pouvant être significatives, surtout pour les espèces fortement semi-volatiles. Afin de prendre en compte la pollution de ces filtres durant leurs stockages « pré et post » prélèvement, au moins un blanc terrain a été réalisé pour chaque campagne de mesures. Pour cela, un filtre est placé dans le compartiment de stockage des

filtres impactés du préleveur utilisé. Ce filtre dit « blanc de terrain » est retiré en même temps que les autres filtres impactés et permet d'estimer le taux de contamination des filtres lié à leur stockage. Lors de l'utilisation d'appareils ne disposant pas d'un compartiment de stockage, les blancs réalisés correspondent à des blancs « manipulateurs ou non exposés » de charge et de décharge des filtres sans pompage, afin d'évaluer la propreté de manipulation de l'opérateur. Les blancs une fois effectués sont traités de la même manière que les échantillons pour les procédures d'extraction et d'analyse. Les masses des composés chimiques présents sur les « blancs terrains » sont alors retranchées aux masses respectives des composés obtenues sur les échantillons pour chaque campagne de mesures.

## 2. Instrumentation de mesure en continu sur site

Les mesures en ligne donnent accès à une étude plus fine des évolutions des concentrations atmosphériques. Contrairement aux mesures indirectes sur filtre, ces mesures permettent de descendre l'échelle de temps d'analyse (pas de temps de 5 à 15 min) afin de pouvoir visualiser des dynamiques horaires. La contrepartie étant que ces mesures génèrent une quantité importante de donnée en très peu de temps. Il faut donc prévoir un système de stockage et de traitement performant en amont, afin d'optimiser au mieux les interprétations.

Sur plusieurs sites d'étude, des appareils de mesure en ligne ont été installés. La plupart de ces appareils ont été mis à disposition par l'AASQA Air Rhône-Alpes grâce à leur collaboration comme soutien technique sur les différents projets sur lesquels s'appuie cette thèse. Les mesures en continu ont essentiellement porté sur la quantification des différents polluants réglementaires suivis par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France (gaz et masse des particules). De plus, sur certaines campagnes le laboratoire LCME a déployé des appareils de mesure en ligne comme un aéthalomètre 7 longueurs d'onde sur des sites d'étude en vallée Alpine.

Les dernières données de mesures en ligne sur site sont des données météorologiques (vent, température et pression) enregistrées sur le terrain pour des campagnes spécifiques dans lesquelles des informations sur les conditions météorologiques étaient primordiales.

### 2.1. Analyses des polluants réglementaires

L'AASQA Air Rhône-Alpes a pu mettre à disposition des analyseurs en ligne lors des campagnes intensives de prélèvement de l'aérosol. Les polluants qui y sont mesurés sont les polluants réglementaires à savoir : les oxydes d'azote ( $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$ ), l'ozone ( $\text{O}_3$ ) et quand cela était possible le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ). Les procédures de calibration et de validation des données ont été réalisées en amont par les techniciens d'Air Rhône-Alpes avant la transmission des valeurs mesurées et validées.

Les mesures de masse des particules  $\text{PM}_{10}$  ont été réalisées par gravimétrie à l'aide d'un TEOM-FDMS. Ce système permet une mesure quantitative de la masse des PM sur des pas de temps de l'ordre de 15 minutes. La mesure s'effectue au niveau de module TEOM (Tapered Element Oscillation Microbalance) (*Figure 27*). Le principe de mesure repose sur les modulations de fréquence de vibration de l'élément oscillant liées à l'augmentation de charge du filtre de collection ([177]). Ces variations de fréquences mesurées en continu sont ensuite converties en variation de masse à la surface du filtre de collection.



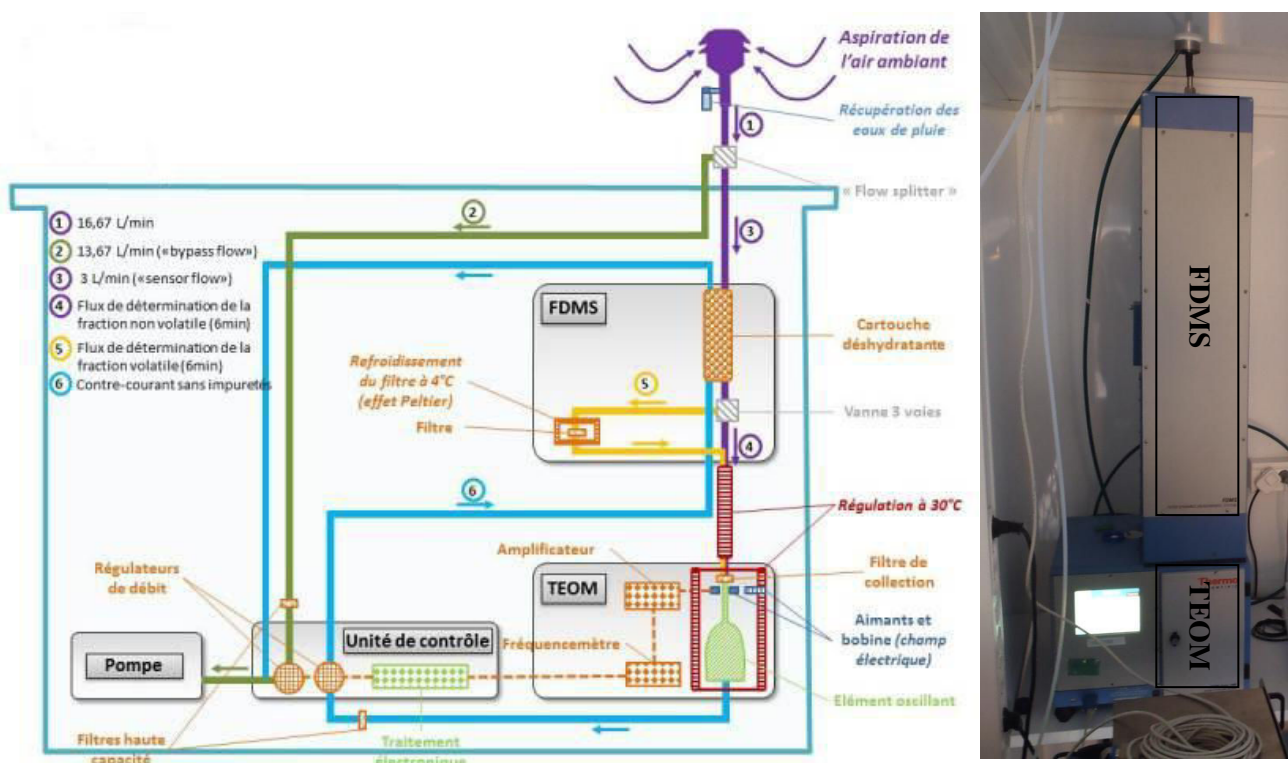


Figure 27 : Schéma de fonctionnement et photo d'un TEOM-FDMS. (Source : Air Franche-Comté)

Les appareils utilisés lors des campagnes étaient équipés en entrée d'un module FDMS (Filter Dynamic Measurement System) permettant d'estimer la fraction semi-volatile des PM en parallèle de la mesure de masse sur un pas de temps de 15 minutes. Effectivement, le principe de mesure par microbalance est très sensible à l'humidité de l'aérosol prélevé. Il est alors nécessaire de sécher l'aérosol (par chauffage à 50°C) avant sa collecte sur le filtre ce qui peut provoquer des artefacts négatifs de mesure (cf §1.4) en raison de la volatilisation des composés semi-volatils. Le module FDMS permet d'estimer cette partie volatile en effectuant deux mesures de masse successives dans des conditions de prélèvements différents. Une première mesure de pesée est réalisée suivant le même protocole qu'un TEOM classique puis dans un deuxième temps, la mesure est réitérée sous un flux d'air zéro. La perte de charge du filtre de collection entre les deux mesures est due à la volatilisation des composés semi-volatils qui étaient présents dans les particules collectées. Les valeurs de masses des PM (TEOM) sont alors corrigées à l'aide de ces deux mesures pour séparer la fraction particulaire et semi-volatile des PM (FDMS).

## 2.2. Analyse du carbone suie par Aethalomètre

### 2.2.1. Description de la mesure

La mesure en continu du carbone suie ou « black carbon » (BC) a été réalisée à partir de mesures par aethalomètre 7 longueurs d'onde (Magee Scientific, modèle AE-31,



Figure 28). L'appareil était équipé d'une tête de prélèvement de type cyclone avec un diamètre de coupure de  $2,5 \mu\text{m}$ . D'une part, ce type de tête de prélèvement est préconisé pour cet appareil car mieux adapté à la gamme de débit de prélèvement disponible. D'autre part des travaux antérieurs ont montré qu'environ 90% de la concentration en BC se trouve au sein des  $\text{PM}_{2,5}$  ([211], [266]). Donc les résultats obtenus avec une tête  $\text{PM}_{10}$  et  $\text{PM}_{2,5}$  sont sensiblement équivalents pour ce type de mesure.

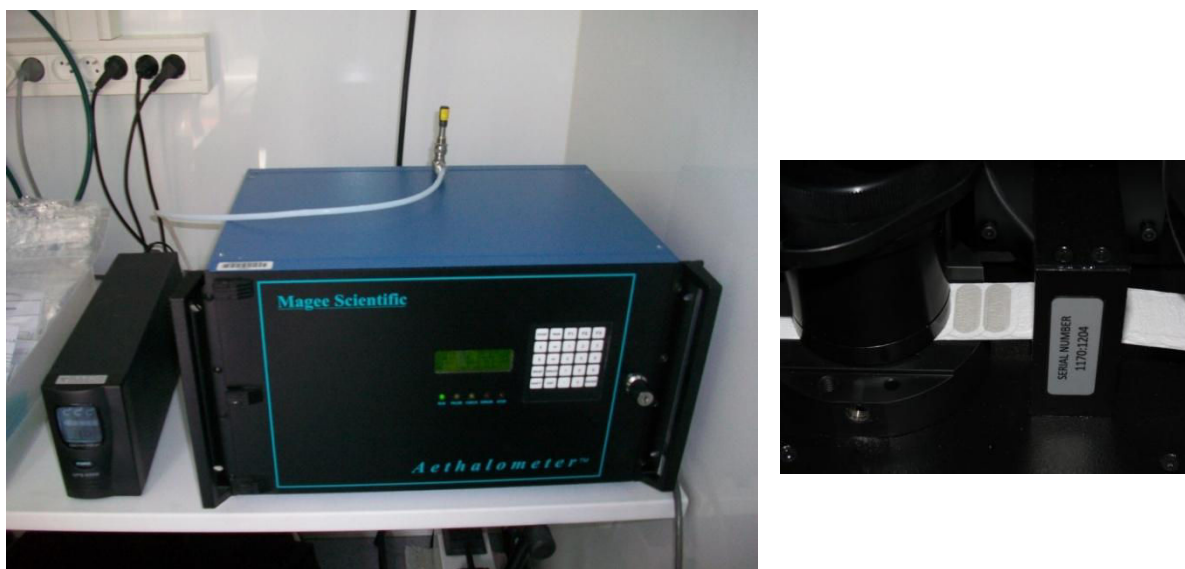


Figure 28: Photos d'un aethalomètre modèle AE-31 et de la bande d'échantillonnage.

Dans le cas du suivi au long terme (2 ans) des concentrations de BC sur le site de Lanslebourg (cf partie C, §2.1), le système de pompage a été déporté sur une pompe externe à membrane KNF fonctionnant à un débit nominal de  $16 \text{ L.min}^{-1}$ . Ce montage externe permet une maintenance plus facile du système en cas de changement de la pompe. La gestion du débit est réalisée par une vanne micrométrique réglée par l'opérateur au débit de fonctionnement de l'appareil à  $5 \text{ L.min}^{-1}$ . Les mesures sont récupérées via un câble RS232 toutes les 5 minutes et stockées sur une mémoire flash d'une carte d'acquisition conçue<sup>8</sup> dans le cadre de ce projet. Les données une fois stockées sont alors envoyées toutes les 2 heures par le réseau GPRS sur un espace du serveur FTP de Air Rhône-Alpes. Ce système d'acquisition permet un suivi à distance des données et une exploitation régulière sans la nécessité de se déplacer sur le site.

Le principe de mesure est basé sur l'atténuation de la lumière incidente transmise à travers un ruban en fibre de quartz sur lequel l'aérosol est collecté. En effet, l'appareil permet la mesure des propriétés d'absorption des aérosols sur 7 longueurs d'onde de l'ultraviolet au proche infrarouge à savoir : 390, 470, 520, 590, 660, 880 et 950 nm. Cette variation de l'énergie lumineuse incidente permet l'excitation d'une fraction de la matière organique absorbante dans l'ultraviolet (390 nm). C'est le cas des composés aromatiques ou des composés plus fonctionnalisés que le carbone suie purement graphitique, qui absorbe dans l'infrarouge (880-950 nm). L'utilisation de cet appareil multi-longueurs d'onde permet alors la discrimination entre les différentes sources de BC et plus particulièrement entre les sources fossiles et celles de la combustion de biomasse ([126], [213], [214]).

<sup>8</sup> Conception société E-tronic, 557 route 1006, 73190 Saint Jeoire Prieuré, France.

Les spots d'analyses changent automatiquement au bout d'une atténuation d'environ 75% de la lumière incidente  $I_0$ . Ce paramètre est fixé par le constructeur dans le protocole de fonctionnement de l'appareil. La surface de collecte de ces spots peut être changée en fonction de la sensibilité de détection désirée et des concentrations analysées. Sur nos sites d'étude, les concentrations en carbone suie ont généralement été supérieures à  $300 \text{ ng.m}^{-3}$ , ce qui n'a pas nécessité une sensibilité importante de l'appareil. Le spot d'analyse configuré a donc été de  $1,67 \text{ cm}^2$ .

La transformation entre l'atténuation et la concentration de carbone suie est effectuée grâce à un facteur de conversion. Ce facteur est le coefficient d'absorption massique ou MAC (« Mass Absorption Coefficient » en anglais) exprimé en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ce coefficient varie selon la longueur d'onde de la lumière incidente utilisée. Dans notre cas, il est déterminé à la longueur d'onde d'absorption du carbone suie purement graphitique c'est-à-dire à  $880 \text{ nm}$ . Une valeur de  $16,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  est préconisée par le constructeur, mais dans le cadre de ce travail de thèse, une détermination plus précise de ce facteur de conversion a été réalisée selon les variations saisonnières de la nature de l'aérosol. Il a été déterminé lors des campagnes intensives de terrain à l'aide de prélèvements sur filtre par comparaison entre les valeurs moyennes journalières de BC et les concentrations de carbone élémentaire (EC) déterminées par méthode thermo-optique EC/OC ([39], [107]).

### 2.2.2. Corrections des artefacts de mesure

L'analyse optique à la surface de filtre entraîne un certain nombre d'artéfacts qu'il est nécessaire de corriger. Ces artéfacts sont principalement liés à la dispersion de la lumière incidente à la surface du filtre non impacté (« scattering effect ») et au phénomène d'ombrage (« shadowing effect ») augmentant avec la charge en BC du filtre. De nombreuses corrections plus ou moins complexes ont été proposées dans la littérature ([50]) selon les appareils de mesure disponibles en parallèle (par exemple : AMS, MAAP, Néphélomètre). Lors de cette thèse, seulement deux méthodologies de correction ont été utilisées et inter-comparées : la méthode de correction proposée par Weingartner et al. (2003) [274] et celle décrite par Virkkula et al. (2007) ([267]). Les procédures de calculs et les corrections associées sont décrites de façons détaillées dans l'ANNEXE 1. Ces inter-comparaisons ont été réalisées sur deux sites d'étude sur lesquels des appareils AE-31 ont été instrumentés : le site de l'AASQA Air Rhône-Alpes à Passy (vallée de l'Arve, 74) de février à avril 2013 et le site d'étude au long terme des concentrations de BC dans le village de Lanslebourg (vallée de la Maurienne, 73) de novembre 2013 à janvier 2014. La Figure 29 représente les différentes corrélations obtenues entre les valeurs de coefficient d'absorption à  $880 \text{ nm}$  selon les deux procédures de correction pour les différentes campagnes de mesure. Les valeurs de coefficient d'absorption utilisées sont des valeurs moyennes horaires calculées à partir des données brutes des deux appareils fonctionnant sur un pas de temps de 5 min. Le nombre de points considéré pour l'inter-comparaison est alors d'environ 1170 points pour Passy et de 800 points pour Lanslebourg.

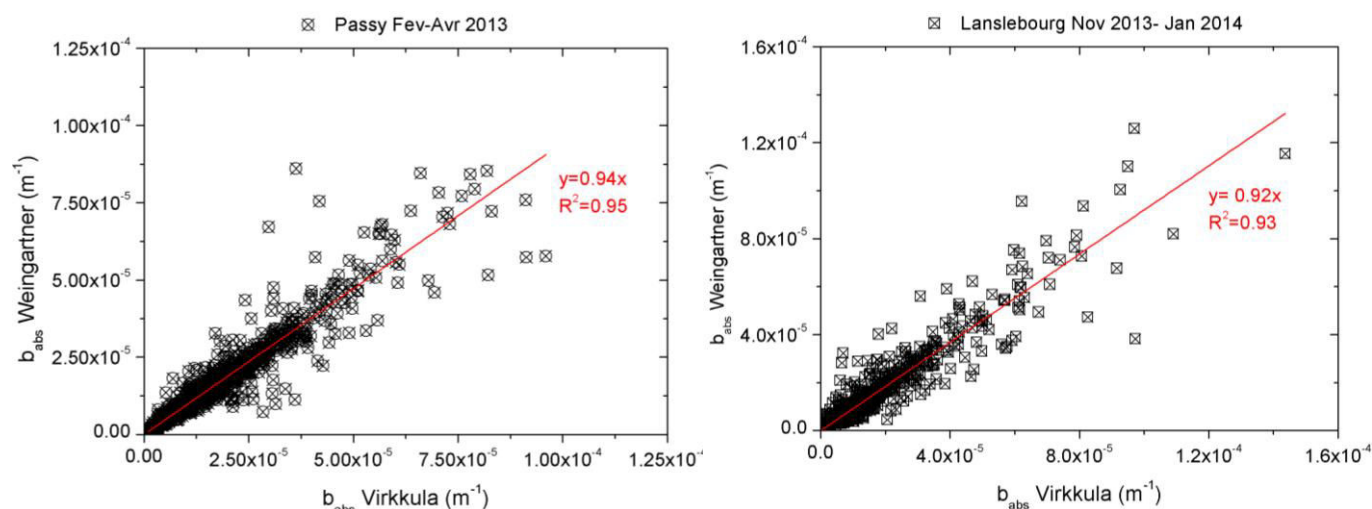


Figure 29 : Corrélations des coefficients d'absorption à 880 nm ( $b_{abs}$ ) calculés à partir des procédures de corrections des mesures optiques de l'AE-31 proposées par Weingartner et al. (2003) ([274]) et par Virkkula et al. (2007) ([267]) sur les sites de Passy et de Lanslebourg.

De très bonnes corrélations sont obtenues pour les deux corrections utilisées, avec des pentes de 0,94 ( $R^2=0,95$ ) et 0,92 ( $R^2=0,93$ ) pour les sites de Passy et de Lanslebourg respectivement. L'utilisation d'une correction à la place d'une autre ne parait pas changer les valeurs de BC mesurées. Les deux corrections sont équivalentes sur ces deux sites. En raison de la plus large utilisation de la procédure de correction de Weingartner par des équipes utilisant le même modèle d'appareil ([71], [72], [99]), cette correction a été gardée comme correction automatique dans nos analyses de routine des données des AE-31 lors de ce travail de thèse.

### 2.3. Données météorologiques

Les conditions météorologiques sur nos différents sites d'étude jouent un rôle primordial pour la compréhension des dynamiques atmosphériques des polluants étudiés. Les données météorologiques concernées sont la température, la pression, l'humidité relative, la vitesse et la direction du vent. Ces données sont enregistrées sur les différents sites selon les installations disponibles sur chaque site. Les données températures, pression et humidité relative sont enregistrées en routine sur la plupart des stations de mesures des réseaux de surveillance de la qualité de l'air avec qui nous avons collaboré.

Un mat météo d'environ 7 mètres surmonté d'un anémomètre girouette a été installé sur notre site de suivi au long terme de la qualité de l'air dans la vallée de la Maurienne à Lanslebourg (Figure 30(a)). L'ensemble des données météorologiques est enregistré sur un pas de temps de 15 min et permet de connaître plus finement les conditions aérologiques pendant les campagnes intensives de prélèvement à chaque saison.

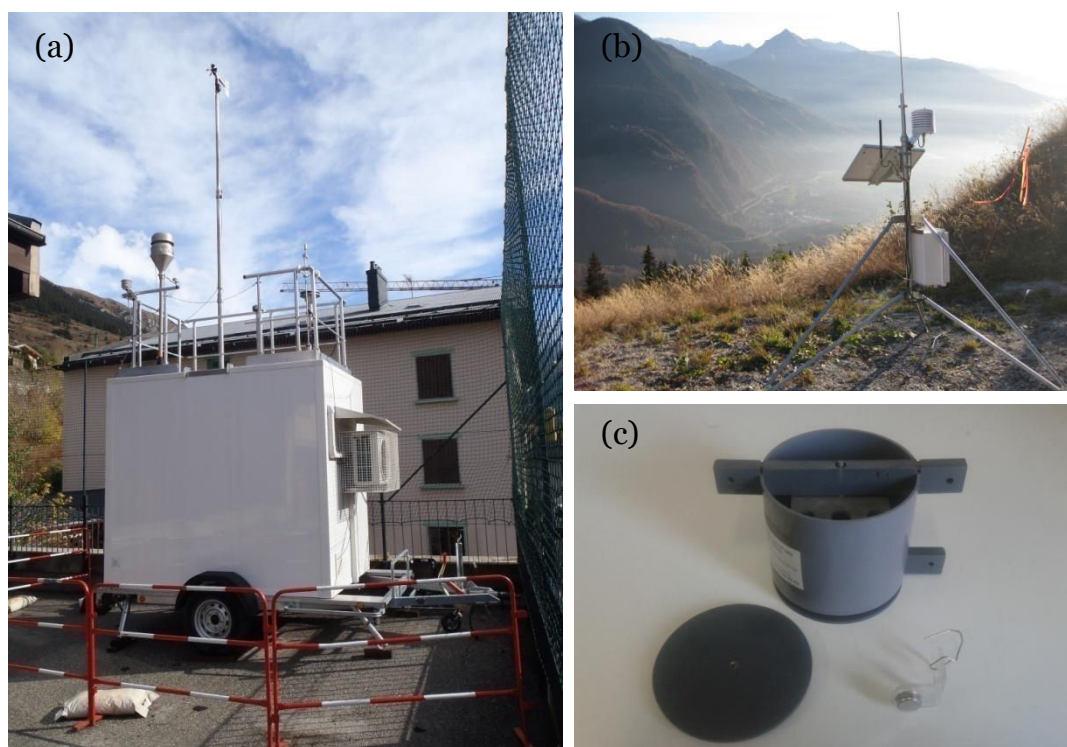


Figure 30 : Photos (a) du laboratoire mobile "POPSTAR<sup>2</sup>" surmonté du mat météorologique à Lanslebourg, (b) d'une station météo autonome de Air Rhône-Alpes, (c) d'un i-button et son boîtier pour les mesures de températures le long des pentes.

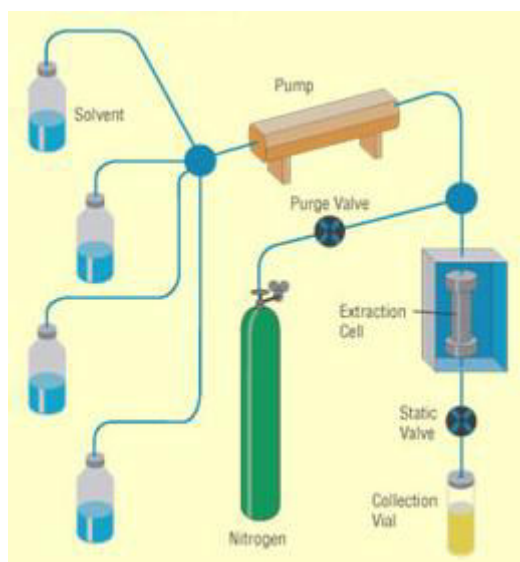
Pour une meilleure caractérisation de la stabilité thermique de l'atmosphère des vallées alpines, il a été nécessaire d'estimer la hauteur de la couche de mélange (couche d'inversion). Ce paramètre peut être évalué à l'aide de la variation du gradient thermique en fonction de l'altitude. Des instruments de mesures de la température le long des versants « accessibles » de la vallée de l'Arve et de la Tarentaise ont été installés durant les différentes campagnes de prélèvements. L'utilisation de plusieurs appareils de terrain pour les mesures de température de type i-button (*Figure 30(c)*), installés le long des versants dans la vallée de la Tarentaise et de stations de mesures météorologiques autonomes dans la vallée de l'Arve a permis de déterminer les gradients thermiques dans ces vallées. Dans les cas où le déploiement d'outils de mesures météorologiques propres à nos études n'a pu être réalisé, des données provenant des stations de météo-France les plus proches ou d'installations locales comme les stations de skis ont été utilisées.

## C. Analyse chimique des aérosols prélevés

### 1. Protocoles d'extraction des composés organiques des PUF et des filtres

L'ensemble des échantillons prélevés a été traité selon le même protocole d'extraction solide/liquide mis en place au laboratoire et optimisé lors de travaux précédents pour la plupart des composés organiques étudiés. En raison de la grande diversité des composés

constituant la matière organique et pour pouvoir solubiliser un maximum de composés lors de l'extraction, nous avons utilisé un mélange de solvants organiques en proportions différentes selon le type de matrice à extraire (PUF ou filtre). Les solvants utilisés sont le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), l'acétone (Ace) et le méthanol (MeOH) possédant tous une qualité HPLC avec 99% de pureté. Dans le cadre de ce travail, deux techniques ont été utilisées pour l'extraction des échantillons d'aérosol prélevés en phase gazeuse ou en phase particulaire : l'extraction à l'aide de la méthode *soxhlet* et l'extraction accélérée par solvant (ASE).



	Méthode N°1	Méthode N°2
Chauffage	5 min	5 min
Extraction statique	5 min	5 min
Renouvellement de solvant	10%	10%
Temps de purge	60 s	60 s
Nombre de cycles	2	1
Pression	100°C	100°C
Température	100 bar	100 bar
Solvants	MeOH/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	Acetone/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Proportion de mélange	10/90	50/50

Figure 31 : Principe de fonctionnement et conditions d'extraction à l'ASE pour les échantillons prélevés sur filtre. (Source : Dionex)

Les mousses de collecte de la phase gazeuse étant trop volumineuses pour être introduites dans les cellules utilisées pour l'extraction accélérée par solvant, il a donc été nécessaire d'utiliser une méthode d'extraction par *soxhlet*. L'appareil est un *soxhlet* automatisé de type BÜCHI B-811 qui utilise environ 200 mL d'un mélange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ace à 50/50. L'appareil est programmé pour effectuer 25 cycles d'extraction puis 15 minutes de rinçage.

L'extraction accélérée par solvant permet une extraction plus rapide et une économie de solvant utilisé par rapport à la méthode *soxhlet*. L'appareil utilisé est un système Dionex ASE® 200 qui permet l'extraction d'une fraction de filtre à haute température et haute pression. Les hautes températures permettent une amélioration des propriétés des solvants pour l'extraction des composés adsorbés sur les particules. Les hautes pressions jouent alors un double rôle de maintien des solvants sous forme liquide et d'augmentation de leur pénétration au sein de la matrice à extraire ([199]). La méthode utilisée comprend deux étapes d'extraction, réalisées successivement sur le même échantillon. Le principe de fonctionnement de l'appareil et le détail des étapes utilisées pour l'extraction est représenté Figure 31. Après extraction le volume récupéré dans le vial de collection est d'environ 40 mL.

Les extraits obtenus, selon les différentes méthodes d'extraction, sont ensuite concentrés par évaporation douce afin d'éviter la perte des composés les plus légers. L'évaporation est réalisée à l'aide d'un évaporateur de type Zimark TurboVap II à une température de 40°C sous flux d'azote jusqu'à 1 mL ou 0,5 mL selon les concentrations des échantillons en matière organique. Les extraits sont finalement filtrés à 0,2  $\mu\text{m}$  (filtre



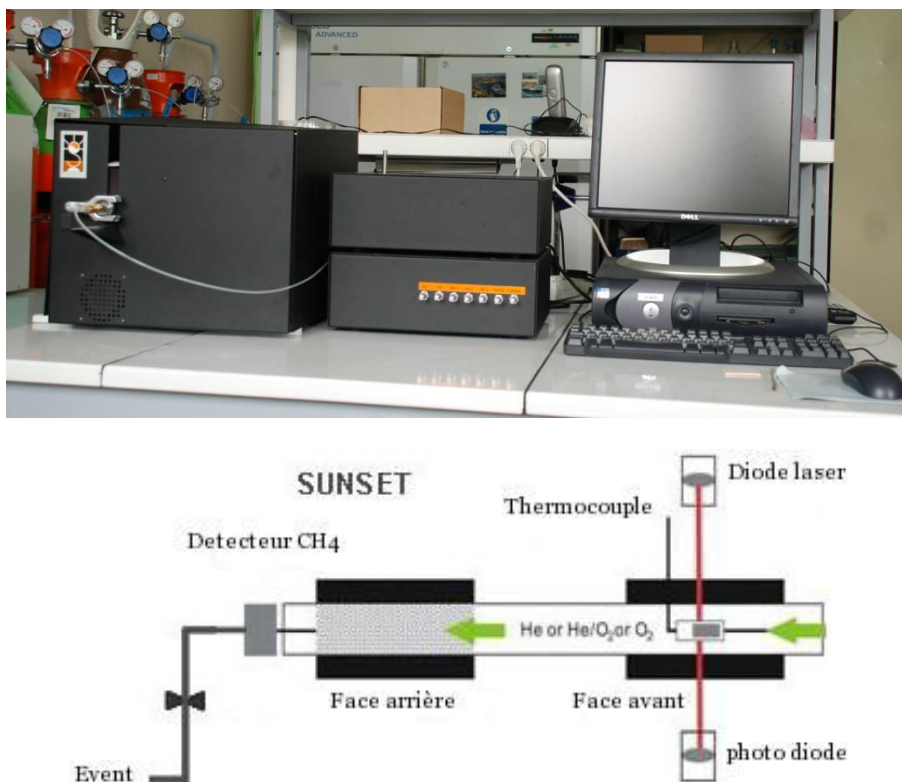
seringue PTFE) avant d'être stockés entre  $-5/+5^{\circ}\text{C}$  dans des vials fermés hermétiquement dans l'attente d'être analysés.

## 2. Spéciation de la fraction organique

### 2.1. Analyse de la fraction carbonée (OC, EC) par méthode thermo-optique

La quantité globale de matière carbonée présente sur les filtres de prélèvement a été sous-traitée au LGGE. L'analyse est réalisée sur un poinçon de  $1,5\text{ cm}^2$  par la mesure en simultanée du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC) par méthode thermo-optique par transmission à l'aide d'un analyseur EC-OC Sunset Lab (*Figure 32*). Les procédures de calibration de l'appareil et d'analyse des échantillons s'effectuent en routine au sein de ce laboratoire suivant une méthodologie déjà évaluée depuis plusieurs années sur ces types de prélèvements ([14], [107]).

La séparation de l'OC et de l'EC est réalisée par un enchainement de montées en température sous différentes atmosphères plus ou moins oxydantes. L'appareil mesure la concentration en  $\text{CH}_4$  après combustion dans un four à quartz et la réduction de la matière carbonée présente sur l'échantillon. Lors de la combustion, une certaine partie de l'OC peut se transformer en EC par pyrolyse, ce qui peut introduire des erreurs de répartition entre les concentrations d'OC et d'EC. L'utilisation d'une diode laser, réglée sur l'absorbance caractéristique de l'EC lors de la combustion, permet de suivre la quantité d'OC transformée lors de la montée en température sous atmosphère d'hélium et d'oxygène afin de corriger les valeurs d'EC et d'OC en conséquence.



*Figure 32* : Photo et schéma de principe de l'analyseur Sunset Lab EC/OC. (Source : Paul Scherrer Institut)

Cette séparation peut être influencée de manière variable selon la nature de l'aérosol par le programme de température utilisé par l'appareil pour faire la mesure. Dans ce travail de thèse, l'ensemble des échantillons d'air ambiant a été analysé suivant le programme de référence au niveau européen EUSAAR2 ([39]). Sachant que la plupart des profils utilisés dans les méthodologies d'estimation des contributions de source comme le CMB, ont été réalisés suivant la norme américaine avec un programme de référence différent : NIOSH ([45]). Dans un souci d'harmonisation des profils de source, une inter-comparaison entre ces deux programmes a été réalisée sur certains échantillons. Les échantillons sélectionnés sont les prélèvements sur filtres réalisés en champ proche du site industriel de SGL Carbon à Chedde. Des modifications de ces programmes de référence ont dû être faites en raison des fortes concentrations sur certains prélèvements en proximité immédiate de source. Le tableau 8 résume les différents programmes utilisés lors de ces travaux.

Tableau 8 : Programmes de température du four selon les protocoles NIOSH et EUSAAR2 avec les modifications apportées pour certains échantillons.

	<b>EUSAAR2</b>			<b>NIOSH</b>		
	Cavalli et al. (2010) [39]	Modification 1 éch. en proximité d'usine	Modification 2 éch. en air intérieur	Chow et al. (2001) [45]	Modification 1 éch. en proximité d'usine	Modification 2 éch. en proximité d'usine
Temps d'analyse	19 min 30 sec	25 min 30 sec	32 min 30 sec	15 min 30 sec	16 min	17 min
<b>OC</b> sous pression d'hélium (atmosphère inerte)						
Palier 1	120s à 200°C	120s à 200°C	120s à 200°C	80s à 310°C	80s à 310°C	80s à 310°C
Palier 2	150s à 300°C	150s à 300°C	150s à 300°C	80s à 475°C	80s à 475°C	80s à 475°C
Palier 3	180s à 450°C	180s à 450°C	180s à 450°C	80s à 615°C	80s à 615°C	80s à 615°C
Palier 4	180s à 650°C	180s à 650°C	180s à 650°C	110s à 870°C	110s à 870°C	110s à 870°C
Palier 5	-	-	-	45s à 520°C	45s à 520°C	45s à 520°C
<b>EC</b> sous pression d'oxygène (atmosphère oxydante)						
Palier 5	120s à 500°C	120s à 500°C	120s à 500°C	45s à 550°C	45s à 550°C	45s à 550°C
Palier 6	120s à 550°C	120s à 550°C	120s à 550°C	45s à 625°C	45s à 625°C	45s à 625°C
Palier 7	70s à 700°C	190s à 700°C	370s à 700°C	45s à 700°C	45s à 700°C	45s à 700°C
Palier 10	80s à 850°C	320s à 850°C	560s à 850°C	45s à 775°C	45s à 775°C	45s à 775°C
Palier 11	-	-	-	45s à 850°C	45s à 850°C	45s à 850°C
Palier 12	-	-	-	60s à 870°C	90s à 870°C	120s à 870°C
Palier 13	-	-	-	120s à 930°C	150s à 930°C	150 s à 930°C

Pour chaque programme de référence EUSAAR2 et NIOSH, il a été nécessaire d'effectuer des modifications de temps d'exposition des échantillons pour les paliers les plus hauts en température sous atmosphères oxydantes. Le but était de s'assurer de pouvoir calciner la totalité du carbone élémentaire présent sur les échantillons fortement concentrés en EC.

Des bonnes corrélations sont obtenues entre les différents protocoles EUSAAR2 et NIOSH pour la mesure de l'OC et de l'EC sur les échantillons en champ proche du site industriel de SGL Carbon. Les ratios entre les concentrations mesurées avec les différents protocoles NIOSH et EUSAAR2 sont de 1,1 ( $R^2=0,97$ ) et de 1,2 ( $R^2=0,99$ ) pour l'EC et l'OC respectivement. Ainsi les mesures réalisées durant cette thèse suivant le protocole EUSAAR2, n'introduisent pas de biais par rapport aux profils sources utilisés dans les méthodes d'estimation des contributions des sources CMB, qui sont pour la plupart réalisés en NIOSH.

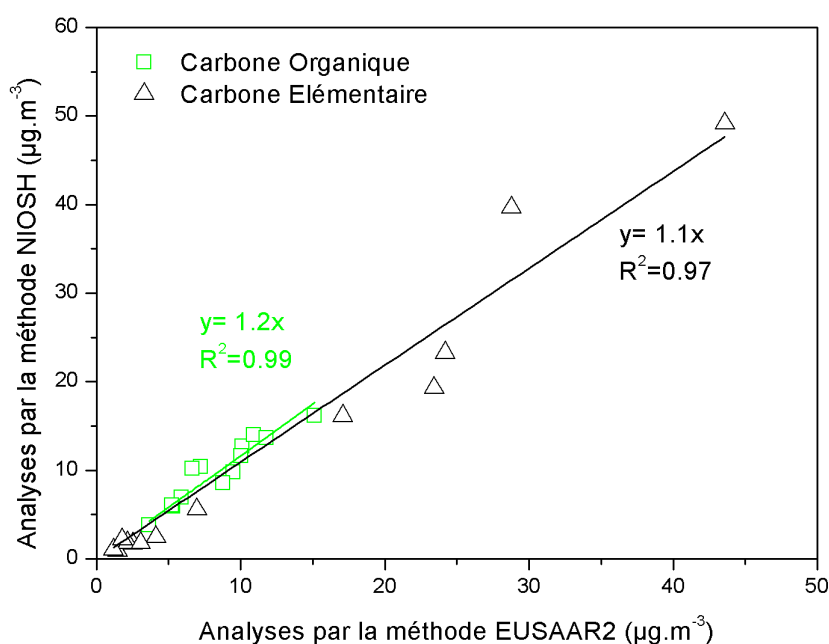


Figure 33 : Comparaison des concentrations en EC et OC déterminées suivant les protocoles EUSAAR2 et NIOSH pour les échantillons en champ proche du site industriel de SGL Carbon à Chedde.

## 2.2. Analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques par HPLC-Fluorescence

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été analysés au laboratoire par chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur de fluorescence (HPLC-Fluo). L'utilisation de cette technique analytique permet d'obtenir une limite de quantification plus basse et une détection plus spécifique des composés HAP recherchés par rapport à l'analyse par chromatographie gazeuse (GC/MS). La séparation des composés est réalisée à l'aide d'une HPLC Perkin Elmer modèle Series 200 équipée d'une colonne de type phase inverse  $C_{18}$  (NUCLEOSIL 100-5  $C_{18}$  PAH, 25 cm x 4,6 cm, Macherey-Nagel) avec un gradient d'élution binaire méthanol/eau (Tableau 9). Les composés une fois séparés sont détectés en sortie de colonne par un détecteur de fluorescence de type Series 200a (Perkin Elmer).



Tableau 9 : Programme du gradient d'élution pour l'analyse des HAP par HPLC-Fluo.

Temps (min)	Débit (mL.min <sup>-1</sup> )	% eau	% méthanol
-2 à 0	1	20	80
0 à 15	1	17	83
15 à 20	1	10	90
20 à 30	1	0	100
30 à 75	1,6	0	100
75 à 80	1	20	80

Pour l'ensemble des échantillons de ce travail, les 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA ainsi qu'un HAP ramifié (rétène) et le coronène ont été analysés. Seul l'acénaphthène n'a pas été quantifié par cette méthode car ce composé ne possède pas de propriété de fluorescence et donc ne peut être détecté lors de l'analyse. Les étalonnages sont effectués régulièrement et pour chaque série d'analyses des échantillons étalons sont intercalés. Les performances analytiques font régulièrement l'objet de vérification lors d'exercice d'inter-comparaison<sup>9</sup> mis en place de manière biennale par l'INERIS depuis 2008. Le laboratoire a toujours eu de très bons résultats pour l'analyse de ces composés par HPLC-Fluorescence.

### 2.3. Analyse des monosaccharides anhydres par GC/MS après dérivation

Les monosaccharides anhydres sont des composés polaires constitués de plusieurs groupements fonctionnels -OH avec une faible pression de vapeur saturante. Ils sont alors peu volatiles ce qui les rendent difficiles à séparer et à analyser par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Leur analyse par cette technique nécessite une étape de pré-traitement d'un aliquote d'échantillon à analyser appelée dérivation. Le principe est de substituer les protons labiles des composés organiques recherchés par des groupements apolaires à haut poids moléculaire. Cela permet de réduire la polarité et d'augmenter le caractère volatil des composés à analyser. La réaction de dérivation couramment utilisée au laboratoire est une réaction de silylation des groupements alcools à l'aide du réactif N,O-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacetamide (BSTFA) catalysé par 1% de triméthyl-chlorosilane (TMCS). Le principe de réaction qui transforme les groupements alcools et acides carboxyliques en groupement éthers et esters silylés correspondants, est représenté ci-dessous :

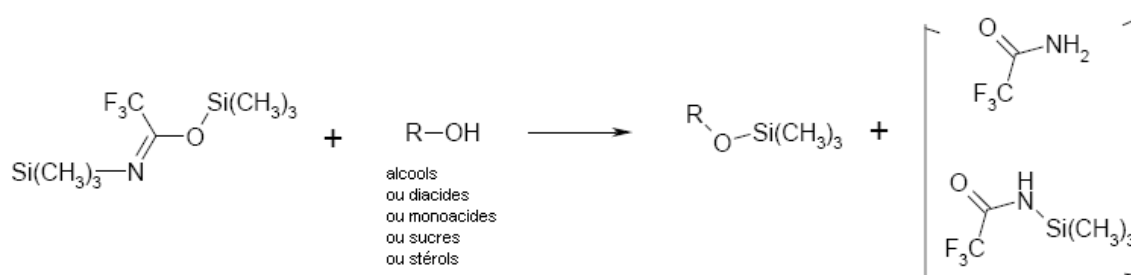
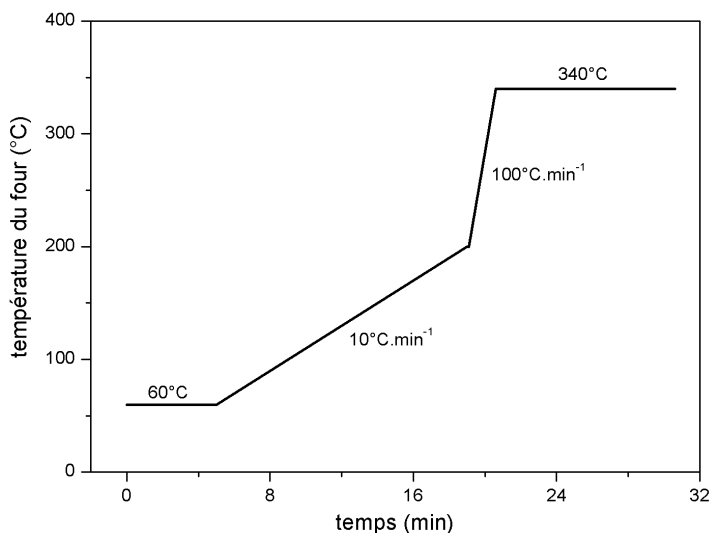


Figure 34 : Réaction de dérivation des composés polaires avec le BSTFA avant l'analyse en GC/MS ([290]).

<sup>9</sup> Descriptif de la procédure d'inter-comparaison et rapport final disponible sur internet : <http://www.ineris.fr/cil>

Un volume de 100µL d'extrait est dérivé par l'ajout de 100µL de BSTFA/1%TMCS. La réaction est effectuée sous agitation à 50°C pendant 2 heures. Une fois la réaction terminée, l'échantillon est directement prêt à être analysé en GC/MS. L'analyse est réalisée à l'aide d'une GC HP 6890 couplée à un MS HP 5973 (Agilent Technologies) au laboratoire. La séparation est assurée par une colonne chromatographique Optima 5 (30m x 0,25mm x 0,25µm) de Macherey-Nagel. Les caractéristiques d'analyse de l'appareil et le programme du four de la GC sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 10 : Caractéristiques d'analyse par GC/MS pour les composés polaires.

Chromatographie gazeuse HP 6890 (Agilent Technologie)	
Temps d'analyse	30,4 min
nature de la colonne capillaire	Optima 5 (30m x 0,25mm x 0,25µm)
volume d'injection	1 µL
température d'injection	300 °C
mode d'injection	splitless
gaz vecteur	Helium 1 mL.min <sup>-1</sup>
programme du four GC	
Spectromètre de masse HP 5973 (Agilent Technologie)	
ionisation	impact électronique, 70eV
température de la ligne de transfert	300 °C
température source	220°C
délai de solvant	5 min
mode d'acquisition	Scan
Intervalle de masses analysées	35 - 350 uma

Le programme du four a été optimisé afin de pouvoir analyser rapidement les monosaccharides anhydres. Il consiste en un palier de 5 min à 60°C suivi par une rampe de température de 10°C.min<sup>-1</sup> durant laquelle les composés recherchés sont séparés. Une dernière rampe de 100°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 340°C suivi d'un palier à 340°C pendant 10 min permet d'évacuer l'ensemble des composés organiques présents dans l'échantillon injecté.

Afin de corriger les problèmes de variation de la réponse de l'appareil, un étalon interne deutéré, le lévoglucosan d-7 est utilisé. Ce protocole d'analyse a été évalué récemment dans le cadre d'un exercice de comparaison inter-laboratoires (CIL) à l'échelle européenne

pour l'analyse du lévoglucosan et ses isomères dans l'aérosol. De bons résultats ont été obtenus par le laboratoire lors de cette inter-comparaison.

#### 2.4. Analyses des Alcanes, Méthyl-HAP et HAP soufrés par GC/MS en mode SIFI

L'analyse des composés apolaires est réalisée sur une deuxième chaîne d'analyse par chromatographie gazeuse au laboratoire. L'appareil est une GC Clarus 500 couplée à un MS 560 (Perkin Elmer). La colonne de séparation chromatographique est la même que celle utilisée pour les composés polaires. La programmation du four GC se compose de deux paliers isothermes reliés par une rampe de température de  $6,5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ . Le premier palier est maintenu pendant 2 minutes avant l'augmentation de température et le second pendant 20 minutes en fin d'analyse.

Tableau 11 : Caractéristiques d'analyse par GC/MS pour les composés apolaires.

Chromatographie gazeuse Clarus 500 (Perkin Elmer)	
Temps d'analyse	64,31 min
nature de la colonne capillaire	Optima 5 (30m x 0,25mm x 0,25 $\mu\text{m}$ )
volume d'injection	1 $\mu\text{L}$
température d'injection	300 $^{\circ}\text{C}$
mode d'injection	splitless
gaz vecteur	Helium 1 $\text{mL}.\text{min}^{-1}$
programme du four GC	<p>Le graphique illustre le programme de température du four GC. L'axe vertical représente la température du four en degrés Celsius, allant de 0 à 400. L'axe horizontal représente le temps en minutes, allant de 0 à 64. La courbe de température commence à 65°C, reste constante pendant 2 minutes, puis augmente linéairement à une vitesse de 6,5°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à atteindre 340°C. À 340°C, la température reste constante pendant 20 minutes avant de terminer l'analyse.</p>
Spectromètre de masse Clarus 560 (Perkin Elmer)	
ionisation	impact électronique, 70eV
température de la ligne de transfert	300 $^{\circ}\text{C}$
température source	220 $^{\circ}\text{C}$
délai de solvant	5 min
mode d'acquisition	SIFI (SIR + Scan)
Intervalle de masses analysées	35 - 400 uma

L'optimisation de l'appareil a déjà été réalisée précédemment au laboratoire pour l'analyse de composés apolaires comme les alcanes et les hopanes ([184]). Dans le cadre de ces travaux de thèse, la quantification de nouveaux composés a dû être mise en place en

analyse de routine pour les différentes campagnes de prélèvement. Afin d'améliorer la limite de détection de ces composés en GC/MS liée à leurs faibles concentrations dans l'atmosphère, le spectromètre de masse a été utilisé en mode d'acquisition SIFI (« Selected Ion Full Ion »). Ce mode permet lors d'un run d'analyse, l'acquisition simultanée en mode à balayage « scan » entre 35 et 350 uma et en mode sélectif « SIR » (Single Ion Recording) sur certaines masses spécifiques des composés recherchés. Dans un premier temps, son utilisation a permis une diminution significative des limites de détection des HAP monosubstitués (Méthyl-HAP), des HAP soufrés (HAPS) et des hopanes et dans un second temps, une réduction de la surface de filtre nécessaire pour les détecter. Un récapitulatif des composés ou familles de composés organiques analysés lors d'une analyse est détaillé ci-dessous :

Tableau 12 : Liste des familles de composés organiques analysés en mode SIFI avec leurs m/z de quantification correspondants.

Composés		Nombre de composés	Mode d'acquisition	m/z de quantification
Alcanes linéaires et ramifiés	C <sub>11</sub> -C <sub>40</sub>	30	SCAN	85
	Pristane / Phytane	2		85
Etalon interne	Tétracosane-d50	1		66
Hopanes	Hopanes	10	SIR	191
HAP méthylés	2-méthyl-naphthalène	1		165
	1-méthyl-fluorène	1		142
	Méthyl-phénanthrène/anthracène	5		192
	Méthyl-fluoranthène/pyrène	6		216
	Méthyl-chrysène/Benzo(a)anthracène	2		242
HAP soufrés	Dibenzothiophène	1		184
	Phenanthro(4,5-bcd)thiophène	1		208
	Benzo(b)naphthothiophène	3		234
	Dinaphtho(2,1-b;1',2'-d)thiophène	1		284
	Benzo(b)phénanthro(2,1-d)thiophène	1		
Etalon interne	Benzo(a)anthracène-d12	1		240

Lors de cette analyse, 2 étalons internes sont utilisés pour quantifier les séries hydrocarbures : alcanes linéaires et ramifiés en scan et les composés organiques traceurs Hopanes, HAP monosubstitués et soufrés en SIR. Le tétracosane-d50 a été sélectionné en raison de sa masse moléculaire intermédiaire entre les alcanes légers et les alcanes lourds. De meilleurs résultats de quantifications des matériaux de référence (SRM Urban Dust 1649b) sont obtenus avec cet étalon interne pour les composés les plus lourds de C<sub>35</sub> à C<sub>40</sub>. L'analyse des composés soufrés et plus exactement des benzo(b)naphthothiophène (BNT) étant une priorité de quantification sur les échantillons, un étalon interne de masse très proche a été utilisé : le benzo(a)anthracène-d12. Ce composé est analysé dans la même fenêtre SIR que les composés BNT qui sont des composés cibles lors de ces travaux (cf ANNEXE 3). Un exemple des chromatogrammes obtenus pour un échantillon lors de cette analyse est représenté ci-dessous. La quantification des composés aliphatiques se fait par extraction du courant dû à l'ion 85 (Figure 35(a)). Dans le même temps, l'acquisition en SIR est réalisée et donne lieu au second chromatogramme dans lequel le détecteur change d'ion d'acquisition au cours de

l'analyse. Sur la Figure 35(b) chaque changement de couleur du chromatogramme correspond à une fenêtre de SIR différente.

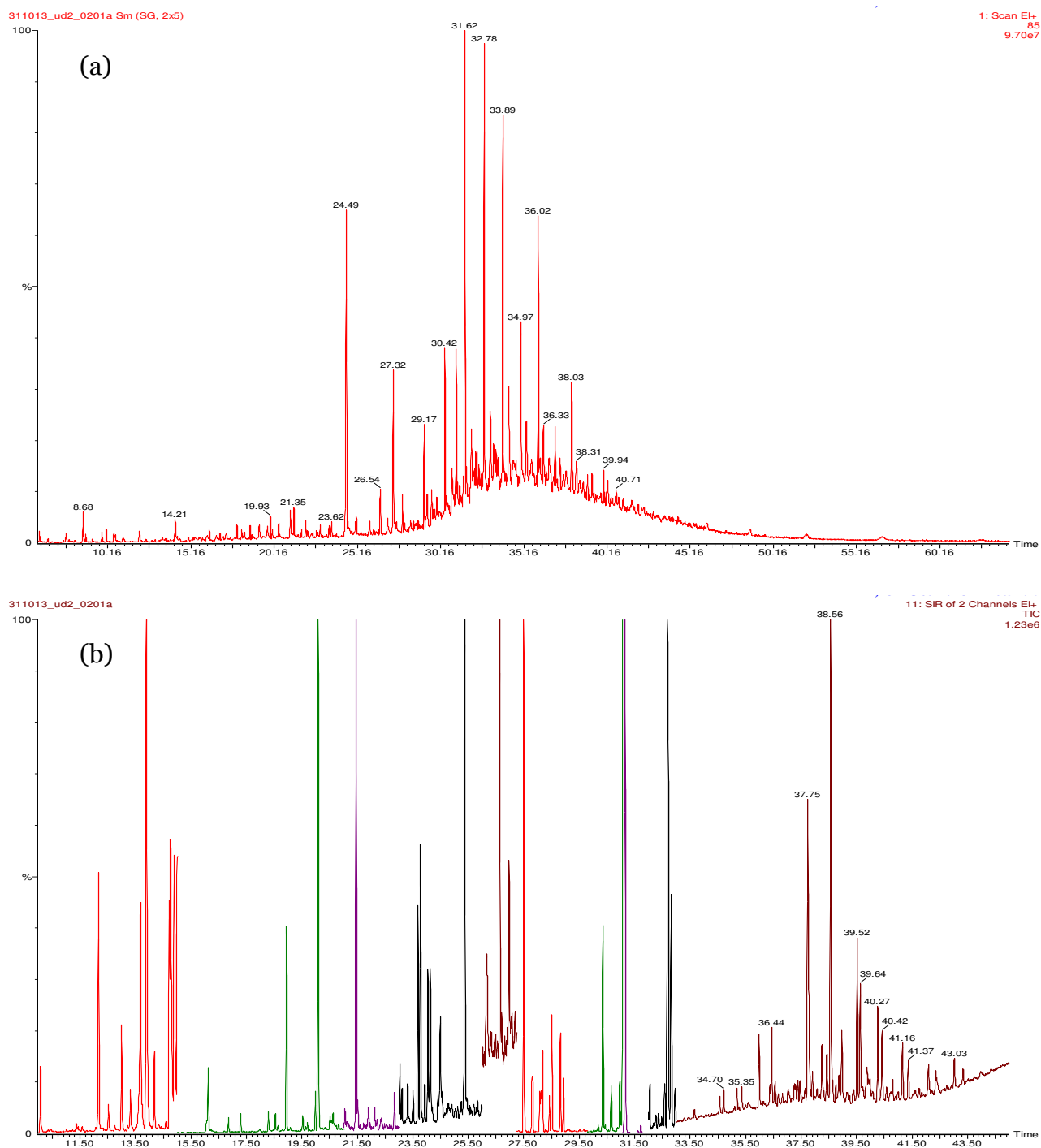


Figure 35 : Chromatogrammes GC/MS pour les deux types d'acquisition (a) sur l'ion extrait 85 en scan et (b) les différentes fenêtres SIR pour un échantillon SRM urban Dust 1649b.

### 3. Spéciation de la fraction inorganique

#### 3.1. Analyse des éléments métalliques par ICP-MS

Dans le cadre de certains projets d'étude de cette thèse, l'analyse de 33 métaux et éléments traces a été réalisée. Cette analyse a été sous-traitée à un laboratoire extérieur accrédité, proposant une prestation de service en analyse chimique (Tera-Environnement<sup>10</sup>). Les filtres sont poinçonnés au laboratoire à l'aide de poinçons de surfaces 43 cm<sup>2</sup> ou 10 cm<sup>2</sup> selon la surface disponible sur les filtres. Les poinçons sont ensuite repliés sur eux-mêmes et emballés dans une feuille de papier aluminium pour être conservés à -18°C dans des boîtes de pétries avant l'envoi pour analyse.

Brièvement, l'extraction consiste en la minéralisation des poinçons dans un mélange HNO<sub>3</sub>/HF sec à chaud. Les contaminants présents sont ensuite solubilisés dans l'acide nitrique à 5% puis analysés par couplage spectrométrie par torche à plasma et spectrométrie de masse (ICP-MS). L'appareillage utilisé est un ICP-MS Elan 6100 DRC (Perkin Elmer) dans une configuration « ultra traces » disposant d'une chambre d'introduction en PFA et d'un injecteur en platine.

#### 3.2. Analyses des ions majeurs et acides organiques à faibles poids moléculaires par IC

Les analyses des ions majoritaires de l'aérosol et des acides organiques à faibles poids moléculaires (diacides organiques essentiellement) sont réalisées par chromatographie ionique (IC) au Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE-Grenoble). Le protocole d'extraction est similaire à celui décrit en détail par Jaffrezo et al. (1998) ([108]). Une extraction solide/liquide est réalisée sur une fraction de filtre entre 3 et 12 cm<sup>2</sup> dans 15 mL d'eau ultra-pure sous agitation vortex pendant 20 minutes. L'extrait est ensuite filtré à 0,22 µm à l'aide de filtre Acrodisc (Millipore Millex-EIMF). Les filtres sont préalablement rincés avec 80 mL d'eau ultra-pure avant leur utilisation. Les extraits sont ensuite stockés à basse température (6°C ou en-dessous) jusqu'à l'analyse. Dans ces conditions, l'efficacité d'extraction est proche de 100%.

L'analyse des espèces ioniques est réalisée à l'aide de deux chaînes de chromatographie ionique utilisées simultanément en salle blanche. Pour les cations, l'appareillage est une IC modèle DX100 (Dionex) équipée d'une colonne CS12 (Dionex). L'éluant utilisé est de l'acide méthanosulfonique (MSA) de concentration 15.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> à 0,4 mL.min<sup>-1</sup> en mode isocratique. Pour les anions, l'IC est un modèle DX500 (Dionex) équipée d'une colonne AS11 (Dionex) utilisant un gradient d'eau avec une cartouche KOH (ICS3000) allant de 3 à 30.10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> avec un débit de 0,38 mL.min<sup>-1</sup>. Les calibrations sont effectuées régulièrement sur les deux chaînes d'analyse.

Les cations quantifiés sont le sodium, l'ammonium, le potassium, le magnésium et le calcium. Et les anions quantifiés sont les chlorures, les nitrates et les sulfates. L'analyse anionique permet dans le même temps la quantification des acides organiques à faibles poids moléculaires comme les diacides : acide oxalique, acide succinique, acide glutarique, acide malonique, acide malique et acide tartarique.

<sup>10</sup> Agence de Fuveau, ZAC St Charles, 131 Avenue de l'étoile, 13710 FUYEAU, France.

#### 4. Contrôle qualité et performance analytiques

##### 4.1. Suivi de la qualité d'extraction et d'analyse

L'ensemble des analyses réalisées au laboratoire LCME fait l'objet de vérification systématique des performances d'extraction et d'analyse. Pour chaque série d'extraction, des matériaux de référence (SRM) sont extraits en même temps que les échantillons. Ces matériaux de référence sont préparés par le National Institute of Standards and Technology (NIST) et permettent de valider les protocoles d'extraction et d'analyse sur une matrice naturelle. Les conditions d'extraction et d'analyse se rapprochent fortement des conditions rencontrées lors d'extraction d'échantillons réels par rapport aux dépôts sur filtre. Pour cette raison, leur utilisation a été largement répandue pour le suivi de la qualité de l'appareillage d'analyse au laboratoire.

La SRM utilisée est celle représentative des particules collectées en milieux urbains : Urban DUST 1649b. Les particules constituant cette SRM proviennent d'échantillons collectés entre 1976 et 1977 aux Etats-Unis. La plupart des composés analysés ont été quantifiés par analyse GC/MS. Cette SRM est certifiée uniquement pour les HAP et des valeurs de référence sont données pour un ensemble de composés organiques notamment certains hopanes, HAP soufrés et HAP monosubstitués ([281]). Seules les n-alcanes et le lévoglucosan n'ont pas fait l'objet d'une procédure de certification et donc seulement des valeurs d'information sont données car les concentrations proviennent d'une simple inter-comparaison entre laboratoires ([216]).

La masse moyenne de SRM extraite est d'environ 20 mg. La SRM pesée est enfermée dans un poinçon de 3,7 cm de diamètre issu d'un filtre de prélèvement conditionné. Les procédures d'extraction et d'analyse appliquées sont strictement les mêmes que celles pour les échantillons des différentes campagnes. Les rendements d'extraction moyens sont majoritairement compris entre 80% et 120% ce qui est cohérent avec les performances attendues pour des analyses en GC/MS (Tableau 13 et Tableau 14).

Le suivi régulier de la qualité d'analyse sur des SRM permet de prévoir et d'anticiper les maintenances potentielles à réaliser sur les différents appareils. Malgré ces maintenances régulières, quelques pourcentages d'extraction pour certains composés organiques peuvent s'avérer faibles. Un facteur correctif est alors appliqué sur les composés organiques faisant l'objet d'une procédure d'inter-comparaison régulière. Cette correction concerne principalement les monosaccharides anhydres à savoir le lévoglucosan, le mannosan et le galactosan.

Ce suivi SRM a été réalisé sur un nombre de SRM important et systématiquement pour chaque série d'extraction. Les valeurs moyennes, maximales et minimales d'extraction concernent un ensemble d'environ 15 extractions de SRM au cours de ces travaux de thèse.

Tableau 13 : Pourcentages des rendements d'extraction des composés organiques quantifiés par GC/MS en mode SIFI issus de 15 échantillons sur plusieurs mois.

Composés		Rendement d'extraction (%)		
		Moyen	Max	Min
Alcanes linéaires	Eicosane	110	167	87
	Docosane	81	148	125
	Tricosane	72	125	48
	Tétracosane	75	124	53
	Pentacosane	91	147	66

	Hexacosane	108	153	83
	Heptacosane	121	186	93
	Octacosane	80	117	60
	Nonacosane	120	188	95
	Triacotane	77	141	55
	Untriacontane	97	152	73
	Dotriacontane	74	146	53
Hopanes	17 $\alpha$ (H)-trisnorhopane	93	110	70
	22S,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopane	119	163	87
	22R,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopane	80	105	58
HAP monosubstitués	3-méthylphénanthrène	84	117	68
	2-méthylphénanthrène	69	95	57
	4/9 méthylphénanthrène	85	123	64
	1-méthylphénanthrène	114	137	91
	4-méthylpyrène	83	132	56
	1-méthylpyrène	83	132	62
	1+3-méthylfluoranthène	114	159	84
	3-méthylchrysène	130	145	116
HAP soufrés	Dibenzothiophène	102	144	79

Tableau 14 : Pourcentages des rendements d'extraction des monosaccharides anhydres quantifiés par GC/MS en mode scan après dérivatisation issus de 15 échantillons sur plusieurs mois.

Composés		Rendement d'extraction (%)		
		Moyen	Max	Min
Monosaccharides Anhydres	Galactosan	89	109	52
	Manosan	67	113	50
	Levoglucozan	98	130	72

#### 4.2. Coefficients de variation et limites de détection

Les coefficients de variation ont été réalisés par injection successives de plusieurs solutions étalons les moins concentrées afin d'obtenir le coefficient de variation maximum. Environ 15 injections ont été effectuées pour les 3 différentes gammes étalons régulièrement utilisées pour la quantification de la fraction organique au laboratoire. De même les limites de détection analytiques ont été réalisées par dilutions successives d'une solution étalon suivies par au moins 2 injections en GC/MS. Les performances analytiques obtenues pour les espèces organiques analysées en GC/MS SIFI sont récapitulées dans le Tableau 15 et comparées à celles obtenues en SCAN. La limite de détection (LD) est considérée ici comme étant la concentration de l'étalon injecté en dessous de laquelle au moins une espèce de la famille de composé chimique n'est plus détectable. Les limites de détection analytiques sont exprimées en ng.m<sup>-3</sup> sur la base de la méthodologie de prélèvement et d'extraction des échantillons utilisée au cours de cette thèse. Le volume théorique de pompage est fixé à 720 m<sup>3</sup> correspondant au volume pompé par un préleveur haut-débit pendant 24 heures et la



surface de filtre extraite est de 50% correspondant à la surface moyenne extraite pour chaque échantillon.

La limite de détection est diminuée d'un facteur variant de 3 à 10 selon les familles chimiques entre une analyse effectuée en SCAN et une analyse effectuée en SIR. Les gammes d'étalonnage utilisées se trouvent alors éloignées des limites de détection analytique même pour les étalons de la gamme les moins concentrés.

Les limites de quantifications (LQ) pour chaque composé analysé sont présentées en ANNEXE 4. Elles ont été déterminées à partir du traitement des analyses de blancs de l'ensemble des campagnes de prélèvements. Deux procédures de blancs ont été réalisées selon si l'appareil permettait le stockage des filtres (appareils AASQA) ou si une relève journalière était nécessaire (appareils LCME). Ces blancs sont notés « blancs non exposés » et « blancs exposés » selon les procédures. Le nombre de blancs concernés s'élève à 8 pour les blancs non exposés et 20 pour les blancs exposés. La limite de quantification a donc été calculée comme la moyenne des masses totales quantifiées additionnée de 3 fois l'écart-type obtenu sur les blancs. Sur l'ensemble des campagnes, les masses sur les blancs non exposés représentent entre 0,01% et 5% de la moyenne des masses sur les échantillons selon les espèces chimiques considérées. Ce pourcentage augmente entre 10% et 50% pour les blancs exposés principalement pour les espèces semi-volatiles où ce pourcentage peut atteindre plus de 100% sur certaines campagnes de mesure en période estivale. La variabilité des blancs exposés est donc importante selon la saison, le site de mesures ou encore l'opérateur. Pour cette raison, les valeurs de blancs ont été traitées individuellement pour chaque composé organique et chaque campagne de mesure.

Tableau 15 : Performances analytiques en GC/MS SIFI selon la famille de composé organique.

Famille de composés	Performances analytiques			
	LD* Scan (ng.m <sup>-3</sup> )	LD* SIR (ng.m <sup>-3</sup> )	Gammes étalons (ng.m <sup>-3</sup> )	% CV
n-Alcanes et alcanes ramifiés	0,07	n.a	0,2 - 2,8	12
Hopanes	0,02	0,007	0,05 - 0,4	9
MethNa	0,07	0,007	0,07 - 0,7	25
MethFluo	0,07	0,014	0,07 - 0,7	25
MethPhe/An	0,07	0,014	0,07 - 0,7	25
MethPyr/Fla	0,07	0,007	0,07 - 0,7	19
MethChr/BaA	0,07	0,007	0,07 - 0,7	16
HAPS	0,07	0,007	0,07 - 0,7	23

\* : Limites de détection exprimées en concentration (ng.m<sup>-3</sup>) pour une surface moyenne extraite de 50% du filtre et un volume de pompage de 720 m<sup>3</sup>

n.a : non analysé

## D. Les sites d'étude et récapitulatif des prélèvements

Ce travail de thèse repose principalement sur des mesures de terrain réalisées sur différents sites français. Ces sites ont été sélectionnés pour pouvoir répondre aux différents objectifs définis lors de ce travail de thèse. On peut distinguer deux principaux types de sites

de mesure : les sites en proximité directe de source et les sites exposés (*Figure 36*). Dans cette partie, une description succincte des différents types de sites et de leurs localisations est réalisée pour terminer par un bilan de l'ensemble des prélèvements sur chaque site et des programmes de recherche associés.



*Figure 36 : Localisation et nature des différents sites de mesure. (Source : Google Earth)*

### 1. Sites en proximité directe de source (champ proche)

Les sites en proximité directe de source sont considérés comme impactés par une source largement majoritaire. Ils permettent l'étude fine de la composition chimique afin de pouvoir rechercher les spécificités chimiques (traceurs spécifiques de source) et de construire un profil type de cette source d'émission. Dans ces travaux, les sources étudiées ont été majoritairement des sites en proximité directe de sources industrielles et véhiculaires.

#### 1.1. En proximité routière

Les sites du Rondeau et d'Echirolles sont situés le long de la rocade sud de Grenoble. Ces sites d'étude font partie du projet PM-DRIVE (Particulate Matter Direct and Indirect on-road Vehicular Emissions) financé par l'ADEME qui avait pour objectif l'amélioration des connaissances relatives aux émissions particulières du parc automobile français. Ce projet a fait l'objet d'un travail de thèse récemment soutenu au Laboratoire de Glaciologie et

Géophysique de l'Environnement (LGGE) de Grenoble ([198]) dans lequel ces sites sont présentés en détails. Les sites en question se situent sur la rocade sud qui ceinture l'agglomération Grenobloise du sud-ouest au nord-est. La rocade sud permet de relier l'autoroute A80 en direction de Lyon/Marseille avec l'autoroute A41 en direction de Chambéry. La moyenne annuelle de circulation sur cette portion est de 89 700<sup>11</sup> véhicules par jours, ce qui représente un trafic particulièrement important. Sur ces sites, les prélèvements journaliers ont été réalisés durant une semaine en septembre 2011 à Echirolles et de février à avril 2012 au Rondeau.

Le site du Fayet se situe dans la vallée de l'Arve en bordure de l'autoroute blanche A40 dans la direction de Chamonix. Ce site s'inscrit dans le cadre de l'étude salage/sablage réalisée entre janvier et mars 2013 par l'AASQA Air Rhône-Alpes dont l'objectif principal était de quantifier l'influence de cette pratique sur les concentrations atmosphériques en particules PM<sub>10</sub> dans la vallée de l'Arve. Le trafic moyen en 2013 sur l'autoroute blanche était estimé à 24 170<sup>12</sup> véhicules par jour réparti entre 10% de poids lourds et 90% de véhicules légers.

## 1.2. En proximité industrielle

Le site en proximité industrielle se situe à l'intérieur de l'enceinte de l'entreprise SGL Carbon S.A.S à Chedde dans la vallée de l'Arve. Cette industrie est spécialisée dans la fabrication de matériaux carbonés par combustion ou graphitisation. Ces prélèvements ont pu être possibles grâce à la collaboration de cette industrie dans le cadre d'un projet de caractérisation de leurs émissions industrielles par le laboratoire. Deux sites en air ambiant et un site en air intérieur ont pu être instrumentés pour avoir une caractérisation fine des émissions de cette usine. Deux campagnes intensives de 2 semaines de prélèvements se sont déroulées entre juillet et novembre 2013. Un ensemble de 26 échantillons en air ambiant et 12 échantillons en air intérieur a pu être analysé.

Cette étude a pu être complétée par un jeu de 13 échantillons collectés à l'émission de certains ateliers de cette entreprise par un organisme spécialisé pour les mesures normalisées des émissions industrielles, le LECES (Laboratoire d'Etudes et de Contrôle de l'Environnement Sidérurgique).

## 2. Sites exposés

Les sites exposés sont des sites impactés de manière saisonnière par plusieurs sources d'émission. L'influence de ces sources peut varier selon la période de prélèvements. Ils sont principalement localisés dans les vallées de l'Arve, de la Tarentaise et de la Maurienne sur des sites ruraux exposés ou en zones urbaines de fond.

### 2.1. Sites de vallées alpines

Les sites de Passy et La Léchère constituent des sites d'études en fond de vallée de l'Arve et de Tarentaise. Ces sites sont impactés par un ensemble de sources d'émission locales en raison des différentes zones industrielles, zones habitées et infrastructures routières à proximité (*Figure 37*). La commune de Passy compte 11 506 habitants en 2011 mais s'intègre dans une aire urbaine de plus de 60 300 habitants au pied du Mont Blanc. En Tarentaise, le

<sup>11</sup> Trafic Moyen Journalier Annuel en 2010

<sup>12</sup> Trafic Moyen Journalier Annuel en 2013



site de La Léchère se situe en aval de la zone industrielle et de l'unité urbaine de Moûtiers. En 2010 la population de cette zone était d'environ 5 000 habitants. Ces sites caractérisent les sites « semi-ruraux » exposés incluant une densité de population importante et un grand nombre de secteurs d'activités à leur périphérie.

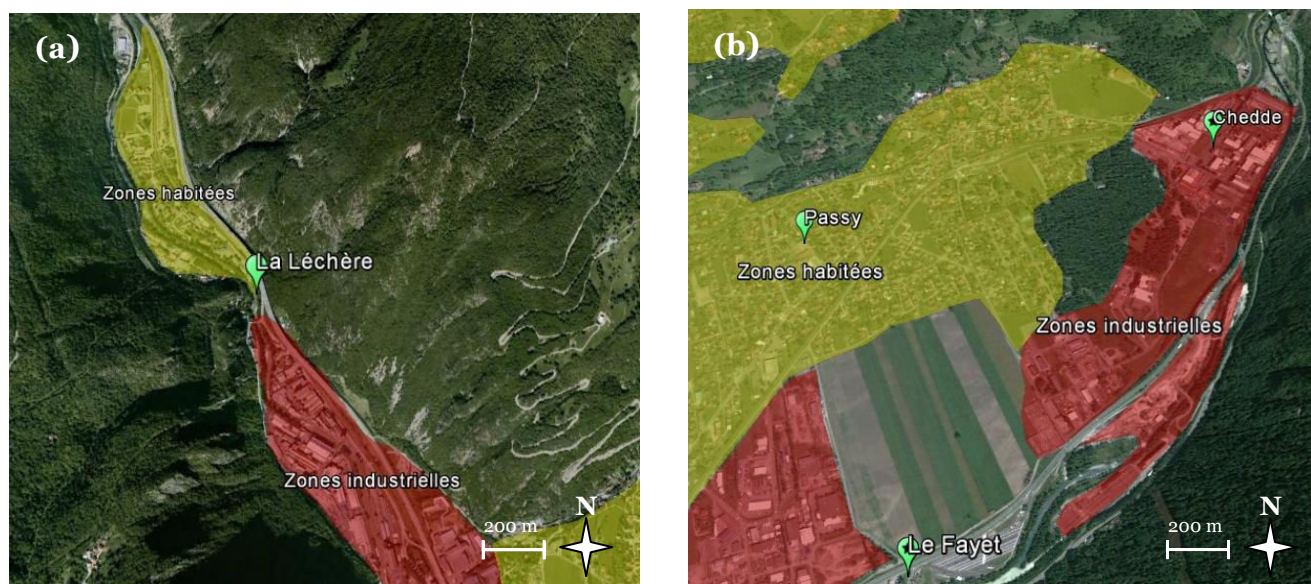


Figure 37 : Localisation des sites de fonds de vallées : (a) dans la vallée de la Tarentaise et (b) dans la vallée de l'Arve.

Le dernier site de mesure en vallée alpine est localisé en haute Maurienne, dans le village de Lanslebourg (Figure 38). Ce site est un site rural exposé en raison de l'important encaissement du village et des nombreuses sources d'émission à proximité (cheminées, routes passantes...). En 2011, le nombre d'habitants était de 621 à l'année. En période hivernale, ce nombre peut augmenter fortement en raison des activités touristiques liées aux sports d'hiver. Effectivement, le village de Lanslebourg se situe au pied du domaine skiable de Val-Cenis Vanoise ouvert 4 à 5 mois par an à partir de mi-décembre.



Figure 38: Photo du village de Lanslebourg, site de prélèvement en Haute Maurienne, Savoie.

## 2.2. Sites urbains

Les villes de Lens et de Lyon constituent les sites de prélèvements en zone urbaine. Ces sites sont éloignés (>1km) des axes routiers principaux et des zones industrielles importantes. Ils caractérisent donc les sites de fond urbain des moyennes et grandes agglomérations françaises. En 2011, la population de l'agglomération de Lens était de 552 700 habitants contre plus de 2 182 480 habitants dans l'agglomération de Lyon. Ce qui classe l'aire urbaine de Lyon à la deuxième place des aires urbaines les plus peuplées en France après Paris. L'aire urbaine de Lens est quant à elle à la quinzième place. Ces sites sont impactés par plusieurs secteurs d'activités dont les transports et le chauffage domestique mais aussi l'industrie due à la présence d'importantes zones industrielles axées vers la pétrochimie et métallurgie. Ces deux villes possèdent un plan de protection de l'atmosphère<sup>13</sup> (PPA) en raison des nombreux dépassements des normes réglementaires constatés entre 2007 et 2010 le long des axes routiers, en proximité industrielles et en zone de fond urbain et périurbain.







## 3. Bilan des prélèvements




L'ensemble des échantillons prélevés et analysés lors de ces travaux de thèse est résumé dans le  
Tableau **16**.

---

<sup>13</sup> Plans de protection de l'Atmosphère (PPA) disponibles sur internet : PPA de Lyon (<http://www.rhone-alpes.developpement-durable.gouv.fr>) et PPA Béthune-Lens-Douai (<http://www.nord-pas-de-calais.developpement-durable.gouv.fr>).

Tableau 16 : Tableau de synthèse des échantillons utilisés dans ces travaux et des programmes de recherche associés.

Typologie de site*	Nom du site	Stratégie de prélèvement	Période de prélèvement	Nombre d'échantillons	Espèces analysées	Programme d'étude	Collaborations
	Rondeau	Prélèvements particules, Haut débits journaliers	Février à Avril 2012	51	Composés organiques traceurs, Métaux, espèces ioniques, EC/OC	Salage-Sablage	Air Rhône-Alpes, LGGE
	Le Fayet	Prélèvements particules, Haut débits journaliers	Février à Mars 2013	27		Salage-Sablage 2	Air Rhône-Alpes, LGGE
	Echirolles	Prélèvements gaz + particules, haut débits journaliers	Septembre 2011	7	Composés organiques traceurs, EC/OC	PM-Drive	Air Rhône-Alpes, LGGE
	Chedde	Prélèvements particules haut débits journaliers en air ambiant	Juillet et Novembre 2013	26	Composés organiques traceurs, Métaux, espèces ioniques, EC/OC	Caractérisation des émissions industrielles	LGGE, SGL Carbon
		Prélèvements particules, bas débits journaliers en air intérieur		12			
		Prélèvements à l'émission gaz + particules par une entreprise agréées	Mars, Juin et Juillet 2013	13			LGGE, SGL carbon, LECES
	Lens	Prélèvements particules, haut débits 1 filtre/ 3 jours	Mars 2011 à Mars 2012	116	Composés organiques traceurs, Métaux, espèces ioniques, EC/OC	Etude des sources de pollution particulaire à Lens	Atmo Nord-Pas de Calais, INERIS, EMD, LSCE, LGGE
	Lyon	Prélèvements particules, Haut débits 1 filtre/ 3 jours	Février à Mars 2012 Mai à Juin 2012	32	Composés organiques traceurs, Métaux, espèces ioniques, EC/OC	CARA	Air Rhône-Alpes, INERIS, LGGE

	La Léchère	Prélèvements particules, Haut débit 2 filtres/ 3jours	Janvier à Mars 2013	34	Composés organiques traceurs, Métaux, espèces ioniques, EC/OC	CATOSI	Air Rhône- Alpes, LGGE
	Passy	Prélèvements gaz + particules, Haut débit journaliers	Février 2010 et Avril 2011	33	Composés organiques traceurs, EC/OC	Compréhension des sources de polluants atmosphériques	Air Rhône- Alpes, LGGE
		Prélèvements particules, Haut débit 2 filtres/ 3jours	Janvier à Mars 2013	29	Composés organiques traceurs, Métaux, espèces ioniques, EC/OC	CATOSI	Air Rhône- Alpes, LGGE
	Lanslebourg	Prélèvements particules, Haut débit Journalier + Suivi continu BC depuis Septembre 2012	Mai, Juillet et Octobre 2013  Janvier 2014	67	Composés organiques traceurs, Métaux, espèces ioniques, EC/OC	Etude Lanslebourg	Air Rhône- Alpes, LGGE

\* : Légende « Typologie de site » cf figure 36.





# Chapitre 3 : Caractérisation chimique de l'aérosol collecté sur un site industriel de production de matériaux graphitiques

---



# Chapitre 3 : Caractérisation chimique de l'aérosol collecté sur un site industriel de production de matériaux graphitiques

<b>A. DESCRIPTION DU PROCEDE INDUSTRIEL ET STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE .....</b>	<b>94</b>
1. PRESENTATION DE L'ENTREPRISE ET DU SITE INDUSTRIEL.....	94
1.1. Secteur d'activité du groupe SGL Carbon .....	94
1.2. Structuration du site industriel de Chedde .....	94
2. PROCEDE INDUSTRIEL ET SOURCES D'EMISSION .....	95
2.1. Les étapes de fabrication .....	95
2.1.1. La mise en forme.....	96
2.1.2. Les étapes de cuisson et boucles de densification.....	97
2.1.3. La graphitisation.....	97
2.2. Les émissions canalisées .....	98
2.3. Les émissions diffuses.....	98
3. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE EN CHAMP PROCHE ET A L'EMISSION .....	99
3.1. Echantillons d'air ambiant .....	100
3.2. Echantillons d'air intérieur de l'atelier CRU (Atelier A) .....	100
3.3. Echantillons prélevés à l'émission (LECES).....	101
<b>B. SPECIATION CHIMIQUE DES EMISSIONS INDUSTRIELLES.....</b>	<b>101</b>
1. ETUDE DES EMISSIONS CANALISEES .....	101
1.1. Composition globale des émissions selon les ateliers .....	101
1.2. Spéciation de la fraction métallique .....	103
1.2.1. Profils chimiques des éléments-traces métalliques .....	103
1.2.2. Facteur d'enrichissement par rapport au fond atmosphérique rural.....	104
1.3. Spéciation de la fraction organique.....	106
1.3.1. Profils chimiques des traceurs de combustion : HAP et dérivés.....	106
1.3.2. Profils chimiques des composés traceurs spécifiques : HAPS et hopanes.....	108
2. ETUDE DES EMISSIONS EN CHAMP PROCHE.....	109
2.1. Variations saisonnières de la composition des PM .....	109
2.2. Spéciation de la fraction métallique .....	111
2.2.1. Profils chimiques des métaux en air ambiant .....	111
2.2.2. Facteurs d'enrichissement par rapport au fond atmosphérique « rural exposé ».....	112
2.3. Spéciation de la fraction organique.....	113
2.3.1. Profils chimiques des n-alcanes.....	113
2.3.2. Profils chimiques des HAP et HAP méthylés .....	115
2.3.3. Profils chimiques des HAPS et hopanes .....	117
<b>C. SPECIFICITES DU PROFIL INDUSTRIEL.....</b>	<b>118</b>
1. METHODES QUALITATIVES D'ESTIMATION DES SOURCES.....	119
1.1. Approches ratio-ratio.....	119
1.1.1. Influence des sources d'émission de HAP .....	119
1.1.2. Influence des sources d'émission de PM.....	121
1.2. Identification d'un traceur spécifique : le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1))	122
2. PERSPECTIVES D'APPLICATION DANS LES APPROCHES QUANTITATIVES.....	123
2.1. Approche monotracteur (MM) : ratio BNT/HAP .....	123
2.2. Vers une application aux modèles récepteurs CMB et PMF.....	124
<b>D. CONCLUSIONS .....</b>	<b>126</b>

## A. Description du procédé industriel et stratégie d'échantillonnage

### 1. Présentation de l'entreprise et du site industriel

#### 1.1. Secteur d'activité du groupe SGL Carbon

Le site industriel de Chedde fait partie des sites de production du groupe industriel *SGL Carbon Group-The carbon compagny* dont le siège social est en Allemagne à Weisbaden. Le groupe SGL carbon est l'un des leaders mondiaux dans la fabrication de matériaux en carbone avec plus de 6280<sup>14</sup> employés répartis sur 44 sites de production à travers le monde (24 en Europe, 12 aux Etats-Unis et 8 en Asie). L'entreprise est présente au niveau international sur 3 principaux secteurs d'activité qui sont : la fabrication de produits à hautes performances comme les électrodes de graphite pour l'industrie métallurgique (alumineries, aciéries....), les produits à base de carbone à granulométrie plus grossière pour des applications chimiques, énergétiques (solaire) et enfin dans la fabrication de fibre de carbone et de composites largement utilisés dans les domaines de l'automobile, de l'énergie éolienne et de l'aérospatiale.

Le site de Chedde est un site de production principalement orienté vers la fabrication et la mise en forme de matériaux graphitiques pour diverses applications technologiques. En 2011, selon le registre français des émissions polluantes, l'établissement était classé dans les 25 établissements les plus émetteurs de HAP atmosphérique à hauteur de 50 kg de HAP par an (22<sup>ième</sup> position du classement<sup>15</sup>). Une collaboration avec notre laboratoire a été possible afin de caractériser plus finement leurs émissions pour une meilleure traçabilité de ce type d'activités industrielles dans l'air ambiant. La fabrication de matériaux graphitiques et l'électrometallurgie sont des secteurs d'activité en Rhône-Alpes et plus particulièrement sur d'autres bassins industriels de fonds de vallées comme dans la vallée de la Tarentaise ou de la Maurienne. Il s'est avéré primordial d'obtenir une caractérisation fine de ces émissions permettant une transposition de ces résultats sur d'autres sites industriels clés pour la surveillance de la qualité de l'air en vallée.

#### 1.2. Structuration du site industriel de Chedde

Le site de Chedde est un ensemble industriel complexe dont les premières pierres érigées datent de 1897. Il se structure en différents bâtiments imposants (« ateliers ») correspondant à chaque étape du procédé de fabrication des matériaux carbonés ou graphitiques. Chaque étape de fabrication nécessite donc un transport de la matière mise en forme par chariot élévateur entre les différents ateliers. Sur la figure 39 sont représentés les ateliers correspondant aux principales étapes de fabrication décrites dans le paragraphe suivant. Ces ateliers constituent les principales zones d'émissions canalisées ou diffuses de polluants au sein du site industriel.

---

<sup>14</sup> Selon le rapport annuel 2013 disponible sur internet: <http://www.sglgroup.com/cms/international/investor-relations/financial-reports/business-reports/>

<sup>15</sup>Données du registre des émissions polluantes en libre accès sur le site de l'iREP : <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/>, consulté en mars 2014.

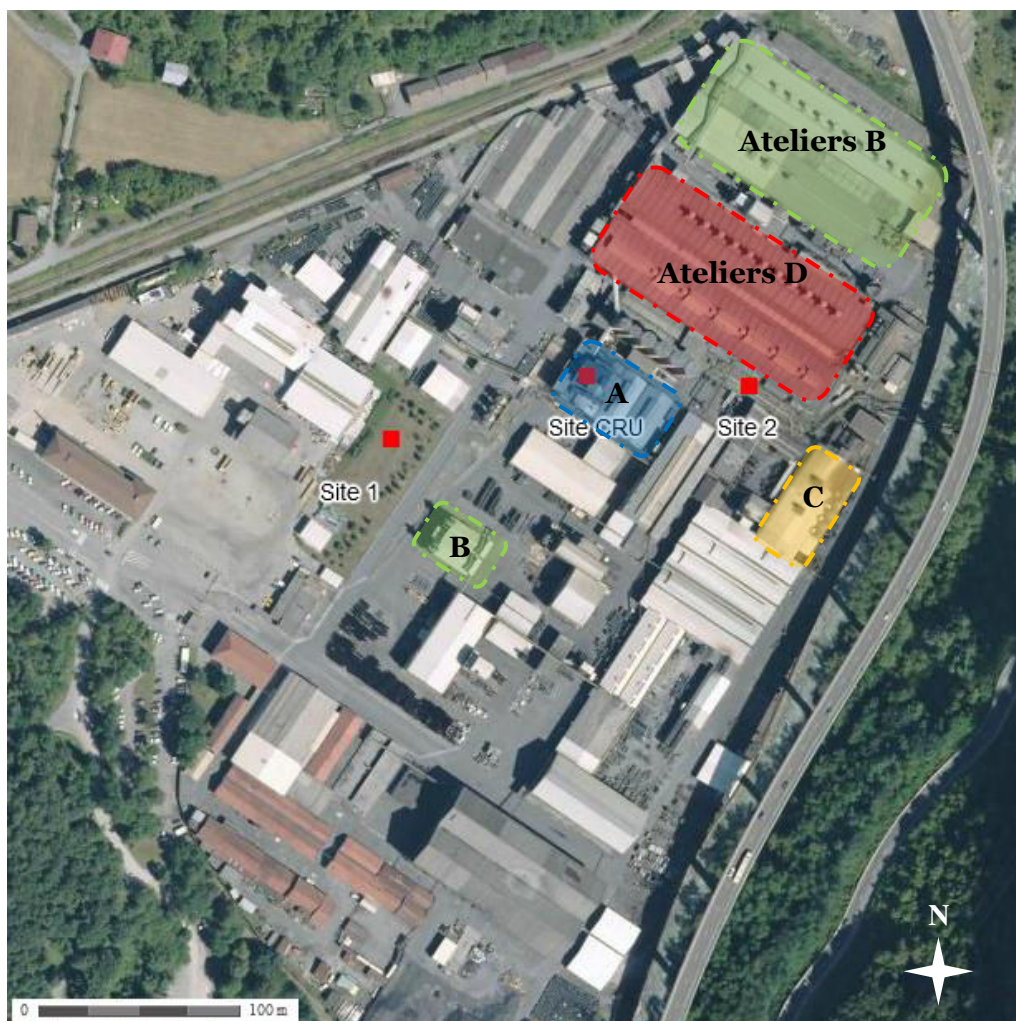


Figure 39 : Photo du site industriel avec la localisation et la nature des principaux ateliers émetteurs de polluants.

## 2. Procédé industriel et sources d'émission

### 2.1. Les étapes de fabrication

Les étapes du procédé de fabrication sont représentées sur la figure 40, ainsi que les ateliers correspondant. Ce procédé industriel comprend plusieurs étapes qui peuvent être regroupées en 4 principales localisées respectivement dans chaque atelier A, B, C et D référencés sur la figure 39. La planification du procédé est réalisée de 2 à 5 mois à l'avance pour pouvoir rassembler l'ensemble des matières premières et optimiser l'utilisation des différents ateliers. L'usine est en activité toute l'année sans interruption.

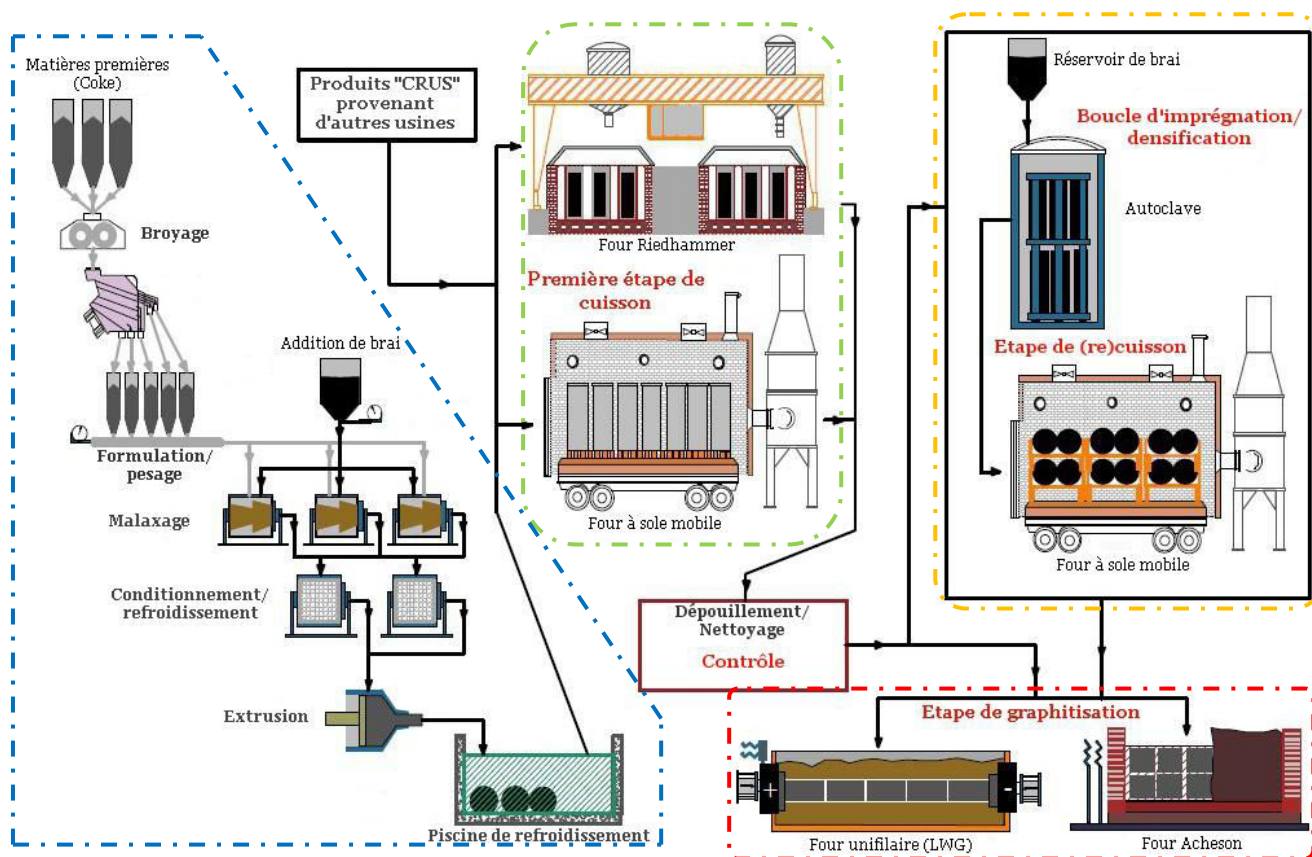


Figure 40 : Schéma du procédé de fabrication de matériaux carbonés ou graphitiques (Source : SGL Carbon modifié). Pointillés bleu : ateliers A ; vert : ateliers B ; orange : atelier C ; rouge : ateliers D.

### 2.1.1. La mise en forme

La mise en forme est réalisée dans l'atelier A. Le procédé nécessite principalement 3 types de matières premières qui sont : le **coke**, qui est le produit de la carbonisation des goudrons (température supérieure à 1000°C), une base de **graphite** provenant de matériaux graphitiques recyclés et du **brai**, liant le plus utilisé pour agglomérer les particules entre elles. Les matières premières subissent différents contrôles qualités lors du procédé de mise en forme. Elles sont ensuite broyées afin d'obtenir une fraction granulométrique calibrée selon la formulation désirée. Le coke et les autres « ingrédients » sont chargés à l'intérieur de malaxeurs chauffants (~150°C) dans des proportions bien définies. Les températures élevées vont alors faire fondre le liant et augmenter le mouillage des grains. Une fois correctement malaxé, le mélange est refroidi à l'intérieur de conditionneurs ce qui va augmenter la viscosité avant la mise en forme finale par extrusion, vibrotassage ou pression isostatique. Lors du conditionnement, la stéarine (lubrifiant) est ajoutée permettant au mélange de garder de bonnes propriétés physiques et mécaniques dans la presse. Les pièces sont alors stockées pour refroidissement dans l'attente de leur étape de première cuisson.

### 2.1.2. Les étapes de cuisson et boucles de densification

La cuisson des pièces extrudées est effectuée à 800°C par deux technologies de fours utilisées au sein de l'usine. Les fours Riedhammer et plus récemment les fours à sole mobile utilisent le gaz naturel comme combustible. Ils se situent dans les ateliers B sur la structuration du site industriel (figure 39). La cuisson permet d'obtenir le squelette carboné par transformation thermique du brai en coke. Le temps de cuisson des matières premières pour effectuer cette transformation est de l'ordre de plusieurs semaines. Puis, une étape de densification (environ 2 semaines) par ajout de brai peut être nécessaire selon la formulation des matériaux à obtenir. Cette densification se déroule au sein d'autoclave dans lesquels viennent s'ajouter des quantités contrôlées de brai. Ensuite, il est nécessaire d'effectuer une recuisson pour solidifier le squelette dont la densité a augmenté.

### 2.1.3. La graphitisation

Les pièces (squelettes carbonés) une fois nettoyées et contrôlées sont mises en place pour la dernière étape du procédé dans l'atelier D : l'étape de graphitisation. Les fours unifilaires ou LWG (« Lenght Wise Graphitization » en anglais) et les fours Acheson sont utilisés pour ce processus de transformation pouvant durer de 8-10 jours à 5 semaines selon les fours. Ce traitement thermique est réalisé à des températures plus hautes que pour les étapes de cuisson. La graphitisation se déroule à partir de températures avoisinant les 2600-3300°C. Les atomes de carbone des matériaux non-graphitiques plus ou moins organisés dans l'espace vont s'ordonner sous l'effet des hautes températures en une structure graphitique tridimensionnelle (Figure 41). Le degré de cristallinité tendra plus ou moins vers la structure monocristalline du graphite en fonction des impuretés des matières premières et des paramètres de traitement.

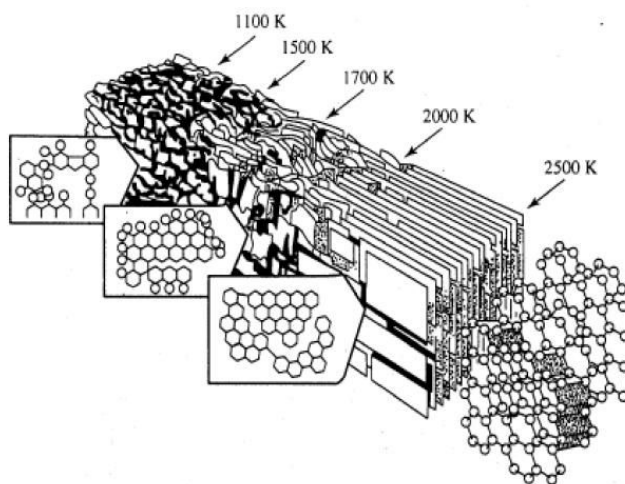


Figure 41 : Evolution de l'agencement tridimensionnel des atomes de carbone pendant la graphitisation ([153]).

Les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux changent pendant la graphitisation. Le réseau cristallin s'accroît et les matériaux deviennent plus souples et malléables. Autour de 1500°C-2000°C, l'expansion irréversible du volume est provoquée par l'évaporation des impuretés, principalement de l'hydrogène et du soufre. Puis les propriétés physiques changent avec le rétrécissement des matériaux de l'ordre de 3 à 5 % dû à

l'accroissement du réseau cristallin permettant d'atteindre les propriétés électriques et thermiques optimum du graphite vers 3000°C<sup>16</sup>.

Certains composés organiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques sont omniprésents au sein de la matière première utilisée. Ils subissent un ensemble de processus de formation et de transformation lors du procédé industriel. Une partie est transférée en phase gazeuse lors de l'ensemble des processus de mélange dans les malaxeurs chauffants ou lors des processus de graphitisation. Ils subissent alors au sein de la matière des processus de condensation/transformation qui conduisent à produire des molécules aromatiques avec des poids moléculaires plus élevées ( $m/z > 1000$ ) ([182]).

## 2.2. Les émissions canalisées

L'ensemble des ateliers de l'usine précédemment cités émet des polluants lors de leur fonctionnement. Les émissions sont pour la plupart canalisées et redirigées vers des systèmes de traitements des effluents gazeux. Les émissions des fours à sole mobile sont captées et incinérées. Les différents fours de graphitisation (Acheson) sont capotés par des hottes aspirantes reliées à des laveurs de gaz permettant de minimiser les émissions de COV et de particules. Ces émissions sont discontinues en raison du procédé de fabrication du graphite qui nécessite un arrêt des fours pour la récupération du produit final (matériaux graphitisés). A l'inverse, les fours Riedhammer fonctionnent en continu ce qui a permis à l'industrie de s'équiper récemment d'un système d'oxydation thermique régénérative (RTO) pour le traitement des gaz pollués. Ce système était déjà en fonctionnement lors de nos différentes campagnes de mesures. De plus, différents électrofiltres, filtres à manche et système de désulfurisation sont installés et complètent les systèmes de traitement des émissions.

## 2.3. Les émissions diffuses

Le système de captation des émissions de cette industrie est très complexe et permet de diminuer drastiquement les concentrations des polluants directement émis dans l'atmosphère. Mais certaines émissions se trouvent être difficiles et même impossibles à canaliser comme les émissions du trafic, ou celles liées au procédé industriel. Les émissions du trafic sont principalement générées par le déplacement des matériaux par des chariots élévateurs entre les différents ateliers, qui peuvent remettre en suspension des particules de graphite déposées à la surface du sol. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'en raison de la granulométrie grossière ( $> 10 \mu m$ ) de ces particules, leurs impacts sur les niveaux de pollution à l'extérieur de l'enceinte de l'usine sont minimes. De plus ces émissions restent potentiellement faibles en comparaison de celles des différents ateliers.

---

<sup>16</sup> SGL Carbon Group : communication personnelle



Tableau 17 : Pourcentage des émissions diffuses par rapport aux émissions totales (diffuses+canalisées) pour l'atelier CRU selon les polluants analysés<sup>17</sup>.

Polluants	Flux émis lors de la vidange du malaxeur	Flux émis au niveau de la bande n°2	Flux émis au niveau de la bande n°3	Flux émis en sortie de la presse	Total des émissions diffuses
Poussières	4,2%	2,6%	2,2%	44,4%	53,4%
Goudrons	4,0%	2,6%	2,2%	44,5%	53,4%
HAP particuliers (Σ16)	10,5%	5,5%	2,5%	6,3%	24,9%
HAP gazeux (Σ16)	0,3%	0,4%	0,4%	0,8%	1,8%
BaP particulaire	4,2%	2,1%	0,7%	1,4%	8,5%
BaP gazeux	0,2%	1,0%	10,4%	31,2%	42,8%
CH <sub>4</sub>	11,0%	0,0%	0,0%	0,0%	11,0%
COV totaux	7,0%	7,5%	0,0%	0,0%	14,5%

Σ16 : Naphtalène, Acénaphthylène, Acénaphthène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(e)pyrène, Benzo(a)pyrène, Dibenzo(ah)anthracène, Indeno(1,2,3-cd)pyrène et Benzo(ghi)pérylène.

Selon le diagnostic des émissions de l'usine, effectué par le LECES en 2011, les émissions diffuses sont principalement localisées dans l'atelier A, l'atelier de mise en forme de la matière « crue ». Le tableau 17 ci-dessus exprime la part des émissions diffuses dans les émissions totales de l'atelier A. Les émissions diffuses générées par le procédé industriel sont dues à la manutention de la matière lors des différentes étapes de broyage, concassage, chargement et déchargement des différents postes de traitement par l'intermédiaire de banc à rouleau.

Ainsi, une part importante des émissions des HAP particuliers et de la matière particulaire en générale provient de ces processus diffus et représente respectivement 25% et 53% des émissions de ces polluants. Pour cette raison, il a été nécessaire de prendre en compte ces émissions diffuses pour une meilleure caractérisation des émissions réelles de l'usine.

### 3. Stratégie d'échantillonnage en champ proche et à l'émission

L'impact des émissions canalisées étant fortement réduit par l'ensemble des équipements de traitement des effluents gazeux décrits précédemment, les émissions principales de l'usine correspondent à des émissions diffuses de PM et de goudrons. De plus, en raison de la diversité des ateliers et de leurs agencements, les points d'émission de l'usine sont très divers et très différents les uns des autres (températures d'émission, installation de traitement en sortie, captation, hauteur de cheminées...). Par conséquent, la stratégie d'échantillonnage employée a donc été d'effectuer des prélèvements d'air en champ proche afin de caractériser le mieux possible ce mélange d'émission diffuses dans des conditions d'atmosphère ambiante. Les différents sites de prélèvements sélectionnés sont représentés figure 39 et figure 42. Quelques échantillons des émissions canalisées de différents ateliers ont pu être récupérés afin de compléter notre réflexion sur les émissions de l'usine. Ces derniers ont été réalisés par le LECES dans des conditions de mesures réglementaires à l'émission.

<sup>17</sup> Rapport final du LECES, Diagnostic ADEME- SGL CARBON- Atelier du cru, 11 Juillet 2011

### 3.1. Echantillons d'air ambiant

Les échantillons d'air ambiant ont été prélevés par l'intermédiaire d'un préleveur haut débit de type DA-80 équipé d'une tête de prélèvement  $PM_{10}$ . Les échantillons ont été prélevés durant deux saisons différentes pendant 1 semaine sur chaque site de mesure (Figure 42). Les deux sites de mesure sont localisés à proximité des différents ateliers comme le montre la Figure 39. Le procédé industriel fonctionne en continu pour l'atelier CRU d'environ 4h du matin à 16h de l'après-midi. La durée des campagnes de prélèvement d'une semaine, nous est donc apparue acceptable pour avoir une bonne représentabilité des émissions de l'usine. De plus, lors des prélèvements, l'industrie fonctionnait normalement avec des étapes de cuisson en cours dans les ateliers B. Un ensemble de 26 échantillons a pu être analysé pour caractériser les émissions en champ proche de l'industrie.



Figure 42 : Photos des sites d'échantillonnage en air ambiant. À gauche site n°1 et à droite site n°2.

### 3.2. Echantillons d'air intérieur de l'atelier CRU (Atelier A)

Les émissions diffuses en air intérieur ont été collectées à l'aide d'un préleveur bas débit de type « partisol » équipé d'une tête  $PM_{10}$ . Le site en air intérieur se situe au niveau des malaxeurs et des conditionneurs de l'atelier (Figure 43). Les prélèvements ont été réalisés en parallèle des prélèvements d'air ambiant sur le site 2. Lors de la campagne hivernale de novembre 2013, un appareil de mesure en continu du carbone suie, un aéthalomètre 7 longueurs d'onde (Magee Scientific, AE-31) est venu compléter le dispositif. Un jeu de 12 échantillons a pu être analysé pour caractériser les émissions diffuses à l'intérieur du site CRU.

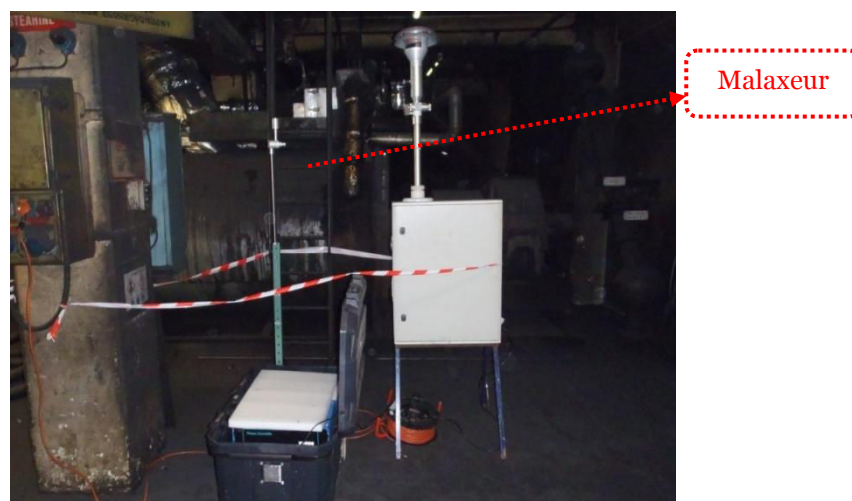


Figure 43 : Photo du site d'échantillonnage en air intérieur avec le préleveur bas-débit et l'aéthalomètre AE-31 dans sa caisse de protection.

### 3.3. Echantillons prélevés à l'émission (LECES)

Les prélèvements à l'émission ont été réalisés par le LECES suivant les différentes normes en vigueur pour chaque polluant analysé. Succinctement, les HAP particuliers et gazeux ont été collectés conformément aux normes françaises NF X 43-329 à l'isocinétique sur filtre et sur cartouche XAD2. De plus, un condenseur a permis de collecter la fraction condensable de l'aérosol dans un ballon en verre pour certains échantillons. En raison de différentes contraintes liées au planning des périodes de mesure du laboratoire prestataire, un nombre restreint d'émissions canalisées a pu être échantillonné. Les sites concernés sont principalement l'atelier A (CRU) avec 2 prélèvements au niveau des conditionneurs et des malaxeurs (filtres, condensats et XAD). Les émissions canalisées en sortie du système de traitement RTO (2 échantillons filtres et XAD) et celles en sortie d'un laveur de gaz (1 échantillon filtre + XAD) de l'atelier D (hall 4) terminent l'ensemble des échantillons à l'émission.

## B. Spéciation chimique des émissions industrielles

### 1. Etude des émissions canalisées

#### 1.1. Composition globale des émissions selon les ateliers

Les prélèvements des émissions canalisées ont été réalisés en plus des prélèvements réglementaires du suivi des rejets atmosphériques de l'usine. Ces prélèvements étant réalisés par le LECES, il n'a donc pas été possible d'effectuer des mesures de gravimétrie afin de déterminer la masse totale de particule collectée. Les compositions globales des émissions canalisées ont donc été exprimées en pourcentage par rapport à l'ensemble de la matière identifiée (EC et OC, ions, métaux et différents composés organiques). Ces répartitions sont représentées sur la Figure 44 pour les filtres malaxeur et conditionneur de l'atelier A, le système de traitement RTO des effluents de l'atelier B et pour l'un des laveurs de gaz de

l'atelier D (hall 4). Lors de ces prélèvements les ateliers étaient en fonctionnement normal dans le procédé de fabrication de l'industrie.

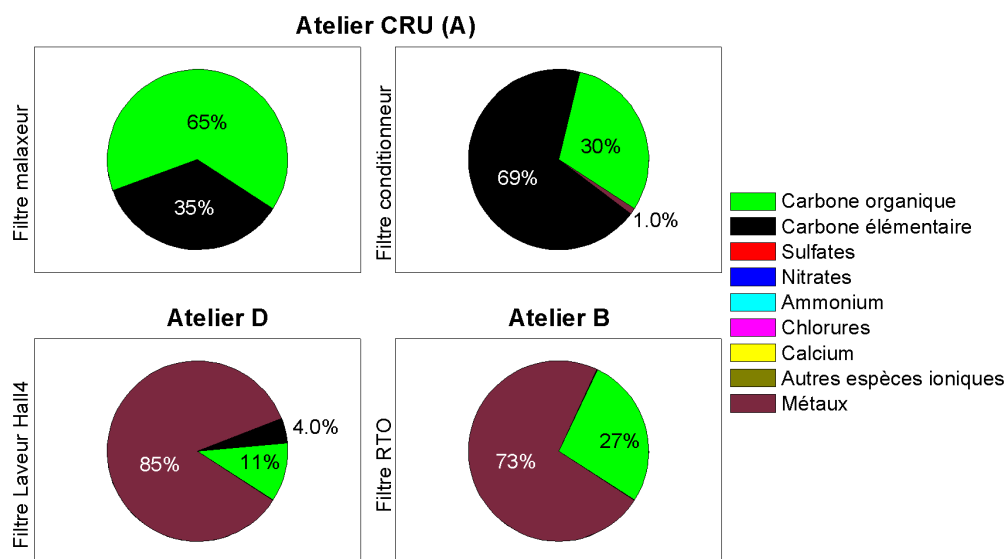


Figure 44 : Bilans de masse en concentrations relatives des particules collectées au niveau des émissions canalisées de plusieurs ateliers de l'usine.

Une part importante de matière carbonée est quantifiée dans les émissions de l'atelier CRU. Sur ces deux filtres de prélèvements, deux fractions sont très majoritaires : le carbone organique (OC) et le carbone élémentaire (EC). Les concentrations en OC et en EC sont respectivement de  $811 \mu\text{g.m}^{-3}$  et  $1843 \mu\text{g.m}^{-3}$  au niveau du conditionneur. Ces concentrations atteignent respectivement  $15,4 \text{ mg.m}^{-3}$  et  $8,4 \text{ mg.m}^{-3}$  dans les émissions du malaxeur. La différence de répartition de la fraction carbonée entre ces deux postes de traitement peut être expliquée par la température de chauffe de  $150^\circ\text{C}$  des malaxeurs, ce qui favorise l'élimination des composés organiques semi-volatils. Il est donc possible qu'une grande partie de la matière organique se soit volatilisée et se retrouve alors collectée dans la ligne de prélèvements des émissions canalisées. De plus, lors de ce procédé, le mouillage des grains de coke augmente en raison de la fonte du liant (le brai). Ceci peut alors expliquer, la part plus faible des émissions d'EC qui constituent principalement les particules de coke remises en suspension. Au niveau du conditionneur, les émissions correspondent alors majoritairement à de la remise en suspension des particules fines et ultrafines constituant le mélange du coke et du brai. Une très faible part de d'élément métallique est identifiée ( $\sim 1\%$ ) au niveau du conditionneur. Au niveau du malaxeur, l'analyse des métaux n'a pas pu être réalisée en raison de la faible surface de filtre impactée.

Pour les ateliers B et D, la fraction majoritaire est la fraction métallique qui représente 73% et 85% de la matière particulaire identifiée respectivement. Les émissions canalisées de ces deux ateliers subissent des traitements d'effluent soit à travers des laveurs de gaz, soit par un dispositif d'oxydation thermique à travers des lits en céramiques (RTO). La plupart des composés organiques sont piégés par ces systèmes de traitement d'où les très faibles proportions d'OC et d'EC qui sont détectées. Les concentrations respectives d'OC et d'EC sont de  $127 \mu\text{g.m}^{-3}$  et  $54 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour les effluents du laveur hall 4 et de  $916 \mu\text{g.m}^{-3}$  et  $4,3 \mu\text{g.m}^{-3}$

pour ceux du RTO. Seuls les métaux constituent majoritairement les particules collectées dans ces effluents en raison de leurs faibles volatilités.

## 1.2. Spéciation de la fraction métallique

Comme précisé au paragraphe précédent, la spéciation des espèces métallique dans les émissions canalisées des malaxeurs n'a pas été réalisée pour ce poste de traitement de l'atelier A. Mais comme nous l'avons présenté précédemment, les émissions canalisées des malaxeurs sont principalement dues à la volatilisation de composés organiques liée au traitement thermique (150°C) utilisé au cours du procédé industriel. On peut supposer que la fraction métallique pour ce poste de traitement reste faible en comparaison de la fraction carbonée. Cette hypothèse pourra être confirmée ultérieurement par de nouveaux prélèvements des émissions des malaxeurs lors de futures campagnes.

### 1.2.1. Profils chimiques des éléments-traces métalliques

Les éléments-traces métalliques quantifiés dans les émissions des différents ateliers de l'usine sont représentés en concentrations relatives sur la Figure 45. On peut noter que les profils chimiques des émissions du système de traitement RTO, du laveur de gaz et du poste de mise en forme au niveau des conditionneurs sont très similaires pour les métaux en concentrations significatives (>0.01%). Les métaux classiquement identifiés dans les émissions de l'industrie métallurgique et sidérurgique comme Mn, Pb, Cd et Rb sont en très faibles concentrations et voire inférieures à la limite de quantification<sup>18</sup> de 0,03 ng.m<sup>-3</sup> pour le cadmium et le rubidium dans les émissions du conditionneur et du système de traitement RTO.

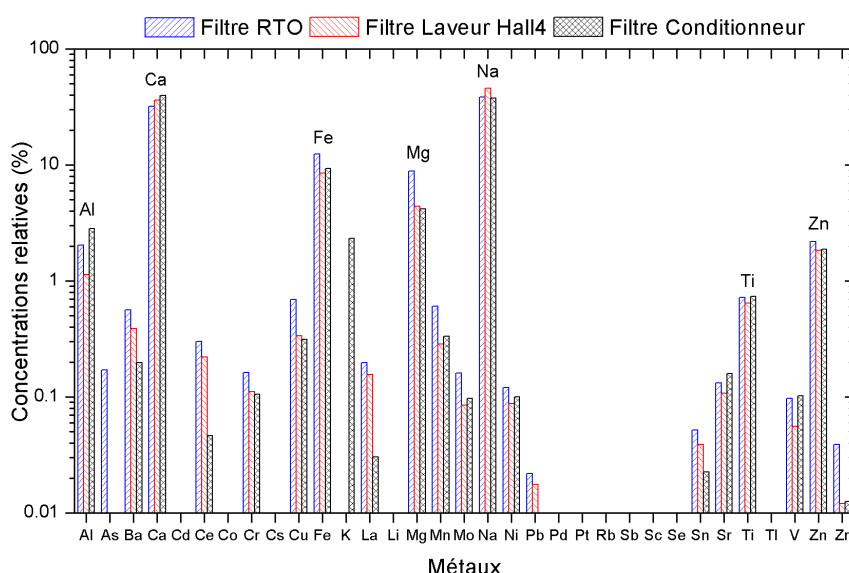


Figure 45 : Profils chimiques des métaux en concentrations relatives dans les émissions canalisées.

Certains métaux sont en plus grande proportion (>1%) à savoir l'aluminium, le calcium, le fer, le magnésium, le sodium, le titane et le zinc. Les concentrations en aluminium

<sup>18</sup> Valeurs des limites de quantification déterminées par le laboratoire TERA Environnement sur l'analyse des éléments-traces métalliques pour un volume de prélèvement haut-débit théorique de 720 m<sup>3</sup>.

sont à considérer avec précaution car en raison du protocole de conservation des filtres de prélèvement décrit dans le chapitre 2 (conservation dans une feuille de papier aluminium), les concentrations d'Al peuvent être surestimées. Ces autres éléments sont largement constitutifs de la croûte continentale ([157]) et ne peuvent potentiellement pas être utilisés comme spécifiques à l'industrie. Pour confirmer cette hypothèse, une comparaison avec le fond atmosphérique moyen en milieu « rural exposé » caractéristique des sites impactés essentiellement par des sources véhiculaires et des sources de combustion liées au chauffage domestique a été réalisée.

#### 1.2.2. Facteur d'enrichissement par rapport au fond atmosphérique rural

Afin de déterminer l'enrichissement en espèces métalliques dans les émissions canalisées des différents ateliers, un facteur d'enrichissement ( $FE_{rural}$ ) a été calculé par rapport aux concentrations moyennes obtenues sur un ensemble de sites ruraux exposés représentant le fond atmosphérique moyen des concentrations en métaux sur cette typologie de site. Les différents sites sélectionnés pour représenter l'atmosphère moyen en milieu rural s'intègrent dans les différents sites d'étude du programme Particul'Air ([185]) sur l'étude de la pollution en particules des milieux ruraux. Ces sites sont exposés à des sources d'émissions similaires à celles présentes dans la vallée de l'Arve à savoir la combustion du bois et les émissions véhiculaires. Mais à la différence du site de Chedde, les sites sélectionnés ne doivent pas être impactés par des sources industrielles en proximité. Les sites correspondant au fond atmosphérique « rural exposé » respectant ces particularités sont : Les Martres-de-Veyre en Auvergne dans le département du Puy-de-Dôme (63), Eymoutiers dans le Limousin dans le département de la Haute-Vienne (87) et Lescheraines en Rhône-Alpes dans le département de la Savoie (73). Les localisations et les descriptifs des sites sont détaillés dans le rapport final de ce programme dont un extrait est en ANNEXE 5.

Les facteurs d'enrichissement calculés pour chaque élément métallique X par rapport au fond atmosphérique moyen des milieux ruraux exposés sont déterminés à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$FE_X = \frac{X_{éch}/R_{éch}}{X_{fond}/R_{fond}}$$

où  $X_{éch}$  et  $X_{fond}$  représentent respectivement les concentrations de l'élément X dans l'échantillon considéré et dans le profil atmosphérique moyen calculé à partir des sites de l'étude Particul'Air,  $R_{éch}$  et  $R_{fond}$  sont les concentrations de l'élément de référence dans l'échantillon et dans le fond atmosphérique.

L'aluminium est l'espèce métallique majoritaire (~23%) dans le profil atmosphérique moyen mais pour des raisons de risques de pollution liés à la conservation des filtres citées précédemment, ce composé n'a pas été utilisé comme espèce de référence. Le titane (Ti) se trouve en proportion relative plus importante que les autres éléments traces (>0,8%) dans le profil atmosphérique moyen, à l'exclusion du potassium (21%), du calcium (19%), du fer (10%) et du magnésium (6%). De plus, Ti n'est pas présent dans les émissions de la plupart des sources anthropiques contrairement au calcium, magnésium, fer et potassium. Pour ces raisons, ce composé a été sélectionné comme élément de référence pour le calcul du facteur d'enrichissement par rapport au fond atmosphérique « rural exposé ».

Un facteur d'enrichissement proche de 1 pour un élément  $X$  normalisé par la concentration de ce même élément dans le fond atmosphérique moyen indique que la source majoritaire de l'élément  $X$  est probablement liée au fond atmosphérique moyen et non à la source industrielle locale. La Figure 46 présente les facteurs d'enrichissement par rapport au fond atmosphérique ( $FE_{\text{rural}}$ ) pour les principaux éléments dans les émissions canalisées des différents ateliers.

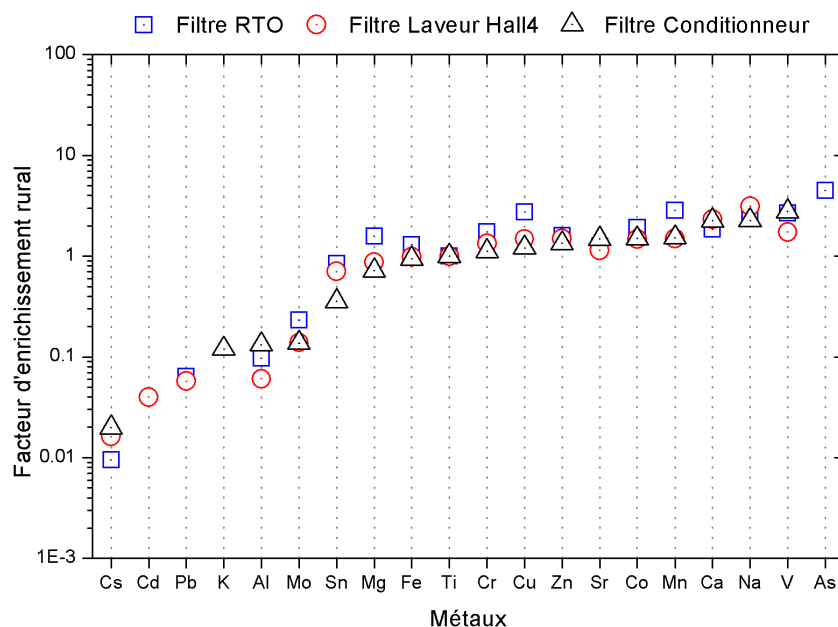


Figure 46 : Facteurs d'enrichissement des métaux dans les émissions canalisées par rapport au fond atmosphérique moyen en "milieu rural exposé".

Il est noté qu'un grand nombre des éléments métalliques ont un facteur d'enrichissement proche de 1 ce qui signifie que pour la plupart de ces composés, la source industrielle n'influence que très peu les concentrations observées dans les émissions de l'usine. De plus, des métaux comme le zinc, le vanadium, le manganèse ou encore le cuivre sont généralement utilisés comme traceurs métalliques des émissions industrielles mais ne peuvent être identifiés dans notre étude comme des traceurs de ce type d'activité. Certains composés ont quant à eux, un  $FE_{\text{rural}}$  différent et/ou pour la plupart inférieur à 1. Ces composés sont le césium, le cadmium, le plomb, le potassium et le molybdène. Cd et Pb sont à l'état d'ultra traces dans les émissions ( $< 0,1\%$ ). Ils sont souvent attribués aux émissions des activités industrielles comme la sidérurgie mais ces composés sont uniquement détectés en sortie des systèmes de traitement des effluents et non au niveau du conditionneur ce qui peut suggérer qu'ils ne sont pas liés aux émissions du procédé industriel mais à la technologie de traitement employée. Le potassium et le molybdène ne sont pas non plus spécifiques à ce type d'activités car ils sont couramment considérés respectivement comme traceurs des émissions de la combustion du bois et de l'usure des freins.



### 1.3. Spéciation de la fraction organique

Afin de connaître plus finement les émissions de cette industrie, une analyse très large des composés organiques dans les différents échantillons a été réalisée. Les différentes techniques analytiques disponibles au laboratoire ou dans les laboratoires partenaires permettent une analyse de plus de 85 composés organiques. Dans le chapitre 2 sont décrites en détails les différentes techniques analytiques avec leurs performances selon les différents composés analysés. Comme vu précédemment, une faible concentration de carbone organique a été détectée dans les prélèvements en sortie des systèmes de traitement RTO (27%) et du laveur de gaz du Hall4 (11%). Pour cette raison, les quantifications de certains composés organiques de ces échantillons étaient en dessous de la limite de détection. Seules les analyses des HAP en HPLC-Fluo et les analyses en GC/MS SIFI des composés traceurs comme les hopanes, HAP méthylés et HAP soufrés peuvent descendre à des concentrations permettant leurs quantifications sur ces échantillons.

#### 1.3.1. Profils chimiques des traceurs de combustion : HAP et dérivés

Les hydrocarbures et plus particulièrement les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés cibles dans les études de qualité de l'air. Ils sont émis à des concentrations variables par l'ensemble des processus de combustion industrielle. L'étude de leurs profils chimiques à la source et par la suite en site récepteur peut permettre l'identification qualitative des sources d'émission de ces composés.

Des concentrations importantes de HAP ont été quantifiées dans les émissions canalisées des différents ateliers. Les concentrations sont respectivement de 7,6 mg.g<sup>-1</sup>oc et 210 mg.g<sup>-1</sup>oc soit 86% et 92% des concentrations totales des composés organiques identifiés (notées Conc.<sub>id</sub>) pour les filtres provenant des émissions du conditionneur et du malaxeur dans l'atelier A (CRU), ce qui correspond aux concentrations observées dans les émissions de cokerie ([162]) et la combustion de charbon bitumineux ([170]). Au niveau des systèmes de traitement, les concentrations obtenues sont de 2,38 mg.g<sup>-1</sup>oc (95% de Conc.<sub>id</sub>) en sortie du système d'oxydation RTO et 19,3 mg.g<sup>-1</sup>oc (91% de Conc.<sub>id</sub>) dans les effluents canalisés du laveur de gaz. Sur la Figure 47 sont représentés les profils chimiques en HAP constitués sur la base des 10 HAP<sup>19</sup> considérés comme majoritairement particuliers dans l'atmosphère ambiant. On peut constater que les profils HAP particuliers varient fortement selon les échantillons. Ceci peut s'expliquer aisément par les diversités des traitements d'effluents utilisés entre les différents ateliers. On peut noter que les empreintes chimiques en sortie des systèmes de traitement sont dominées par le B(e)P (21,4%) et le B(b)F (19,4%) pour le système de traitement RTO et par le Chr (23,6%) et B(b)F (21,2%) pour le laveur de gaz. Les barres de dispersion au niveau du filtre RTO représente l'écart type entre les deux seuls échantillons collectés dans les émissions canalisées de ce système de traitement. Le profil en HAP pour ce système de traitement apparaît comme stable au vu des faibles dispersions des valeurs de concentrations obtenues entre ces deux prélèvements à des périodes différentes de l'année (mars 2013 et juillet 2013). Au niveau de l'atelier A (CRU), les profils des filtres malaxeurs et conditionneurs sont différents. Le profil du malaxeur est dominé par le B(a)A et le Chr (~19%) alors que celui du conditionneur par le B(b)F (18,3%). Ces composés sont

<sup>19</sup> Les 10 HAP particuliers considérés dans les profils chimiques sont : Benzo[a]anthracène (BaA) ; Chrysène (Chr) ; Benzo[e]pyrène (BeP) ; Benzo[b]fluoranthène (BbF) ; Benzo[k]fluoranthène (BkF) ; Benzo[a]pyrène (BaP) ; Benzo[ghi]pérylène (BghiP) ; Dibenzo[ah]anthracène (DBaA) ; Indéno[123-cd]pyrène (IP) et Coronène (Cor).



souvent retrouvés comme HAP particuliers majoritaires dans les émissions industrielles lors des procédés de frittage et de malaxage du coke ([144], [162]) et dans les émissions de combustion de charbon ([43], [133], [170]). Le B(b)F peut atteindre jusqu'à 35% des émissions de HAP particuliers pour certains charbons bitumineux ([295]).

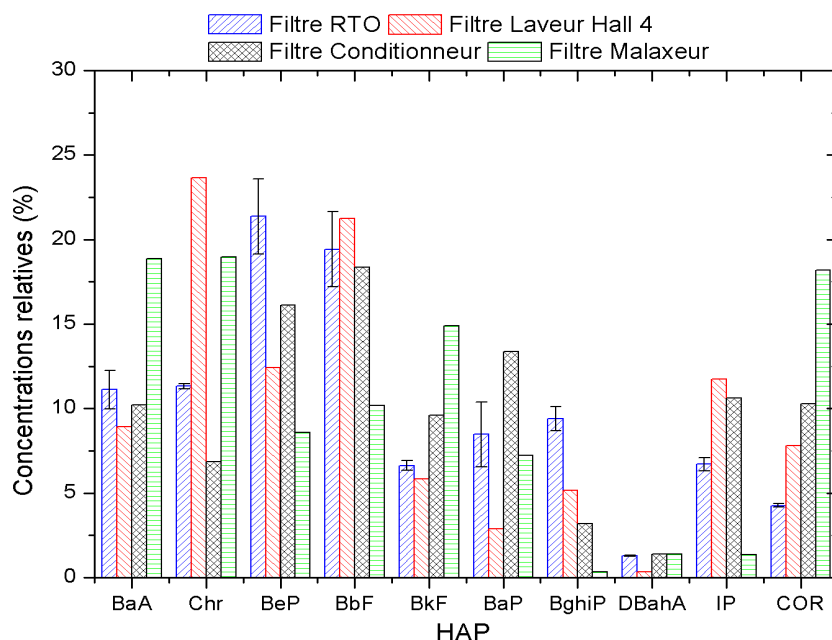


Figure 47 : Profils chimiques en HAP pour les émissions canalisées de l'usine.

Les HAP particuliers émis par les différents ateliers sont largement quantifiés dans de nombreuses autres émissions de source de combustion fossile ou de la biomasse. Au vu de ces considérations, il n'apparaît pas évident de sélectionner un ensemble de composés type HAP spécifiques aux émissions de l'usine. Il n'en demeure pas moins que les émissions en HAP de l'usine restent importantes et constituent une source potentielle d'émission majeure dans l'air. L'analyse de l'ensemble des échantillons de différents ateliers a permis de mettre en évidence l'efficacité des systèmes de traitement vis-à-vis de ces composés. Effectivement, les émissions les plus importantes se situent au niveau des émissions canalisées de l'atelier A qui étaient, lors des prélèvements, non traitées.

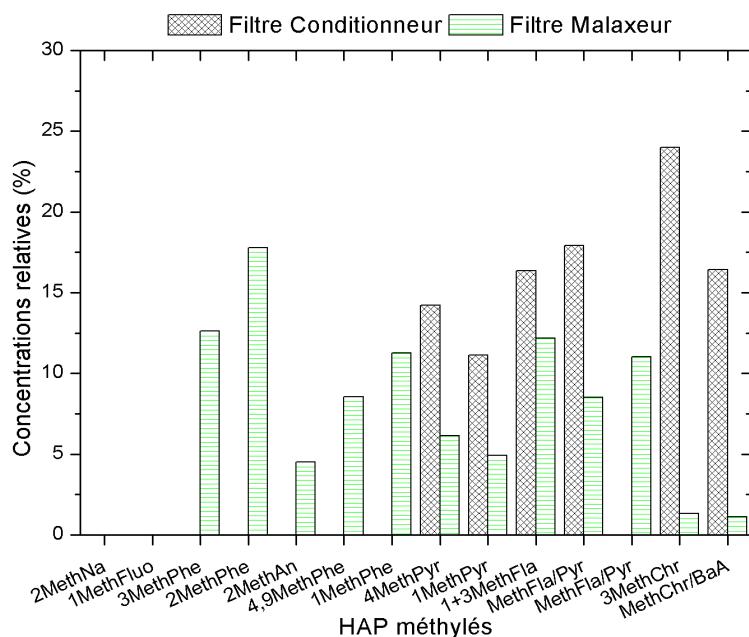


Figure 48 : Profils chimiques des HAP méthylés pour les échantillons filtre du conditionneur et du malaxeur.

Plusieurs HAP monosubstitués ont été analysés dans la fraction organique de ces émissions. Seules les émissions de l'atelier CRU ont permis la quantification de plusieurs composés méthylés. Les concentrations totales en composés HAP méthylés identifiées sont de 0,22 mg.g<sup>-1</sup><sub>oc</sub> (2,5% de Conc.<sub>id</sub>) et 15,2 mg.g<sup>-1</sup><sub>oc</sub> (7% de Conc.<sub>id</sub>) pour les émissions du conditionneur et du malaxeur respectivement. La Figure 48 représente le changement de profil chimique de ces composés entre les deux postes de mise en forme dans l'atelier A (CRU). En raison de la différence de température entre le malaxage (~150°C) et l'étape de conditionnement (refroidissement), nous constatons une prédominance des composés les plus légers (méthylphénanthrènes) dans les émissions canalisées du malaxeur due à une plus forte volatilisation. A l'inverse, le profil d'émission du conditionneur est dominé par des composés méthylés plus lourds comme les méthylchrysènes.

### 1.3.2. Profils chimiques des composés traceurs spécifiques : HAPS et hopanes

Des hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) ont été détectés et quantifiés dans les émissions de l'atelier A. Ces composés sont largement décrits dans la littérature comme traceurs des émissions de combustion du charbon et/ou des émissions véhiculaires (cf chapitre 1, partie A, § 2.2.3). Comme déjà discuté, cette dernière source principale d'émissions tend actuellement à diminuer dans l'atmosphère en raison de l'évolution des normes européennes sur les taux de soufre dans les carburants. Ces composés étant émis par un nombre de sources plus restreint que leurs composés analogues purement carbonés (HAP), ils peuvent donc être considérés comme des traceurs plus spécifiques de certaines sources. La présence de ces composés en concentrations significatives dans les émissions de l'atelier CRU qui est l'un des points principaux d'émissions de l'usine, pourrait indiquer leur potentielle traçabilité des émissions de cette usine. Les concentrations sont plus importantes au niveau des malaxeurs avec 3,3 mg.g<sup>-1</sup><sub>oc</sub> contre 0,13 mg.g<sup>-1</sup><sub>oc</sub> dans les émissions des conditionneurs, soit environ 1% des concentrations en composés organiques identifiés. On constate une légère prédominance des composés plus volatils dans les émissions du conditionneur, ce qui est en accord avec les résultats obtenus précédemment pour les composés HAP monosubstitués. Le composé HAPS particulière majoritaire est le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) dans les émissions du conditionneur. Les concentrations de ce composé atteignent jusqu'à 15 µg.m<sup>-3</sup> au niveau des malaxeurs mais le nombre restreint d'échantillons prélevés à l'émission n'a pas permis de confirmer cette forte concentration. Dans la littérature, le BNT(2,1) est le composé de la famille des HAPS, le plus souvent quantifié en phase particulière dans les émissions. Ce composé et ses 2 isomères, le benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophène (BNT(1,2)) et le benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophène (BNT(2,3)) sont donc des candidats intéressants comme traceurs spécifiques des émissions de ce type d'industrie.

Des composés traceurs de la combustion d'huile (hopanes) ont uniquement été détectés et quantifiés dans les émissions canalisées du malaxeur. Les concentrations obtenues représentent 0,01% de composés organiques identifiés avec 0,02 mg.g<sup>-1</sup><sub>oc</sub>. Sur la Figure 49 est représenté le profil chimique des hopanes pour le filtre malaxeur. On constate que les deux épimères majoritaires sont 17α(H),21β(H)-Norhopane (HP3) et 17α(H),21β(H)-Hopane (HP4). Ce profil est très similaire aux profils de combustion d'huile liés aux émissions véhiculaires ([93]) ou encore de combustion de charbon ([295]) présents dans la

littérature. La présence de ces composés dans les émissions canalisées peut s'expliquer par l'utilisation d'huile lubrifiante au cours du procédé industriel de fabrication.

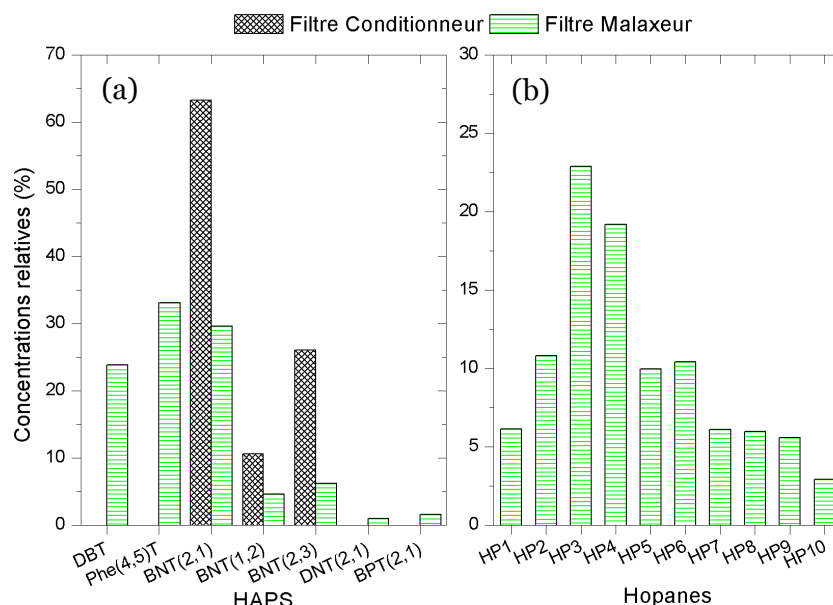


Figure 49 : Profils chimiques des composés traceurs de source: (a) HAPS (combustion de charbon) et (b) Hopanes (combustion d'huile).

## 2. Etude des émissions en champ proche

Grâce aux différents systèmes de captation mis en place au sein de l'usine, la plupart des émissions est canalisée et traitée. Selon les différents diagnostics réalisés par le laboratoire LECES, une partie des émissions de l'usine sont dites « diffuses ». Ces émissions constituaient, en 2011, plus de la moitié des émissions de goudrons et de particules au niveau de l'atelier A (CRU). Pour mieux caractériser ces émissions, des sites en champ proche ont été instrumentés dans l'enceinte de l'usine en air ambiant (site 1 et site 2) et en air intérieur au niveau des malaxeurs et des conditionneurs.

### 2.1. Variations saisonnières de la composition des PM

Les bilans de masse présentés Figure 50 sont réalisés par rapport aux concentrations totales des espèces quantifiées. Effectivement, il n'a pas été possible d'installer en parallèle des prélèvements sur filtre, un système de quantification de la concentration massique des particules. La matière organique constitue la fraction majoritaire en air ambiant. Le calcul de cette fraction a été réalisé à partir des valeurs de carbone organique (OC) mesurées et du facteur de conversion OM/OC de 1,2 basé sur les données de la littérature pour différentes sources industrielles ([2], [91], [159]). Les profils chimiques saisonniers entre les sites en air ambiant (site 1 et 2) restent très similaires pour chaque saison (été et hiver). On constate une part plus importante du carbone élémentaire sur le site 2 quelle que soit la saison par rapport au site 1 avec des concentrations moyennes de  $5,8 \mu\text{g.m}^{-3}$  en été et de  $21 \mu\text{g.m}^{-3}$  en hiver. Cette différence de proportion de l'EC dans les particules prélevées peut s'expliquer par la différence de typologie de site entre le site 1 et le site 2 (cf Figure 42). Le site 2 est beaucoup

plus encaissé et à proximité directe de plusieurs ateliers de l'usine, ce qui peut favoriser l'accumulation des panaches d'émissions des différents ateliers dans cette zone (présence de poussières de coke). Le site 1 est quant à lui, plus éloigné des ateliers dans une zone plus ouverte de l'usine.

Les bilans de masse en air intérieur (site CRU) ont une variabilité plus importante qui reflète l'activité périodique de l'atelier A. Cet atelier fonctionne généralement de 4h du matin à 16h de l'après-midi dans une « journée type ». De plus entre les deux campagnes de prélèvements, les émissions des différents postes de mise en forme de cet atelier ont été capotées et canalisées afin de diminuer au maximum leurs émissions vers l'extérieur. Il est constaté que les particules en air intérieur sont essentiellement constituées de la matière carbonée (EC et OC). La part inorganique contenant très peu de métaux reste quant à elle faible (<1% de la masse identifiée), en accord avec les bilans de masse des émissions canalisées de l'atelier A (malaxeur et conditionneur) décrits précédemment. Les ratios moyens entre l'EC et l'OC mesurés varient entre 0,51 - 0,86 en été et 0,43 - 2,52 en hiver pour les sites en air ambiant. Des ratios plus élevés sont obtenus en air intérieur avec un maximum de 3,43 en hiver. Des valeurs similaires ont été rapportées dans la littérature sur des sites industriels de production de coke ([253]). Ces fortes proportions d'EC sont souvent indicatrices de l'importance de la remise en suspension des particules de matière première lors du processus de mise en forme (malaxage, conditionnement, extrusion). Ceux-ci seraient cohérents avec les fortes concentrations en EC (65% de la masse identifiée) en lien avec l'activité de l'atelier A (CRU) qui recensait d'importantes émissions de coke liées à des problèmes de fuites (filtres à manches défectueux) pendant la période de prélèvement.

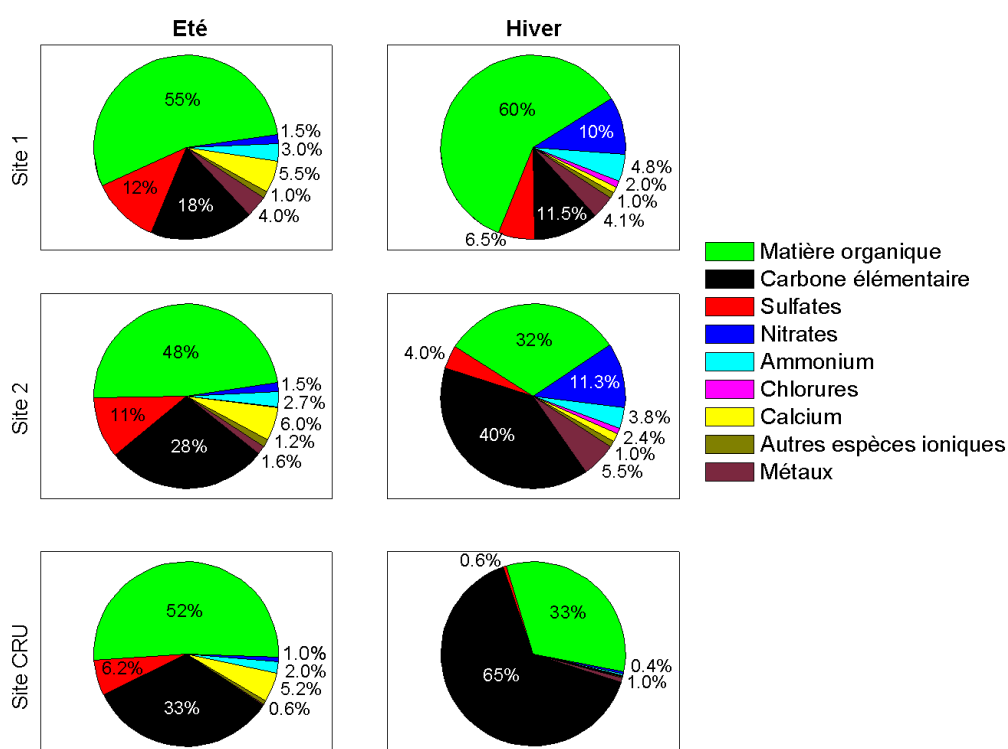


Figure 50 : Variations saisonnières du bilan de masse des particules collectées en site ambiant (site 1 et 2) et en air intérieur (site CRU).

Les sulfates et les nitrates constituent les composés majoritaires de la fraction inorganique des PM<sub>10</sub>. Les sulfates peuvent provenir des espèces soufrées présentes dans les matières premières comme le coke ou le brai ce qui explique la faible saisonnalité de ce composé entre les deux campagnes de mesures. A l'inverse, les nitrates semblent provenir d'émissions extérieures à l'usine. Effectivement, on constate une variation d'un facteur 10 entre la campagne d'été (~1,5%) et celle d'hiver (~10%). La saisonnalité des concentrations en nitrates a déjà été constatée dans différents milieux ruraux ([105]) due probablement à l'évaporation en période chaude du nitrate d'ammonium qui est un composé semi-volatile. Ceci explique ainsi les faibles concentrations en nitrates durant l'été et leurs augmentations lorsque les températures baissent. Au niveau des filtres intérieurs (site CRU), une faible fraction ionique (sulfates majoritairement) est quantifiée principalement en été d'environ 6%. Cette proportion ne se retrouve pas sur les échantillons d'hiver. Nous pouvons donc en conclure, qu'au sein de l'atelier CRU, les concentrations de sulfates observées proviennent d'apport extérieur et ne sont pas liées aux procédés industriels de mise en forme de cet atelier.

## 2.2. Spéciation de la fraction métallique

La spéciation des 33 éléments-traces métalliques (ETM) a pu être réalisée sur les filtres de prélèvements des émissions diffuses de l'usine. L'analyse de ces échantillons a été effectuée dans les mêmes conditions que ceux des échantillons prélevés par le LECES à l'émission des différents ateliers.

### 2.2.1. Profils chimiques des métaux en air ambiant

Sur les sites d'air ambiant, les espèces métalliques représentent environ 1,5% à 5,5% de la masse identifiée des PM et sont en très faibles proportions (<1%) dans les émissions diffuses de l'atelier A. Sur la figure 51 sont représentées les variations saisonnières des profils chimiques des espèces métalliques selon les sites de mesures. Il est constaté une très faible différence de répartition relative des ETM entre les sites en air ambiant et le site en air intérieur. Une faible saisonnalité entre les répartitions en hiver et en été est aussi à noter, démontrant la stabilité des profils d'ETM au sein de l'usine. Les éléments majoritaires sont similaires à ceux mis en évidence dans les émissions canalisées, à savoir l'aluminium (~ 13%), le calcium (~ 25%), le fer (~ 16%), le magnésium (~ 3%), le sodium (~ 30%), le titane (~ 0,8%) et le zinc (~ 3%). Certains métaux sont plus abondants par rapport aux émissions canalisées comme le plomb et le cadmium qui varient respectivement entre 0,5 - 2% et 0,01 - 0,06% de la concentration totale des métaux selon les sites. Les fortes concentrations moyennes d'antimoine mesurées sur le site 2 sont dues à un seul échantillon (8 juillet 2013) fortement chargé en ETM. Ces concentrations très élevées sur ce site n'ont pas été rencontrées dans la suite des prélèvements en été et en hiver. L'hypothèse d'un événement très ponctuel de retombée de panache non représentatif des émissions moyennes du site industriel, est privilégiée pour expliquer cette différence dans les profils. De plus, aucune concentration d'aluminium n'a été mesurée pour les échantillons de la campagne d'été en raison de valeurs très importantes des blancs liées à une possible contamination de ces prélèvements lors de l'exposition et du stockage.

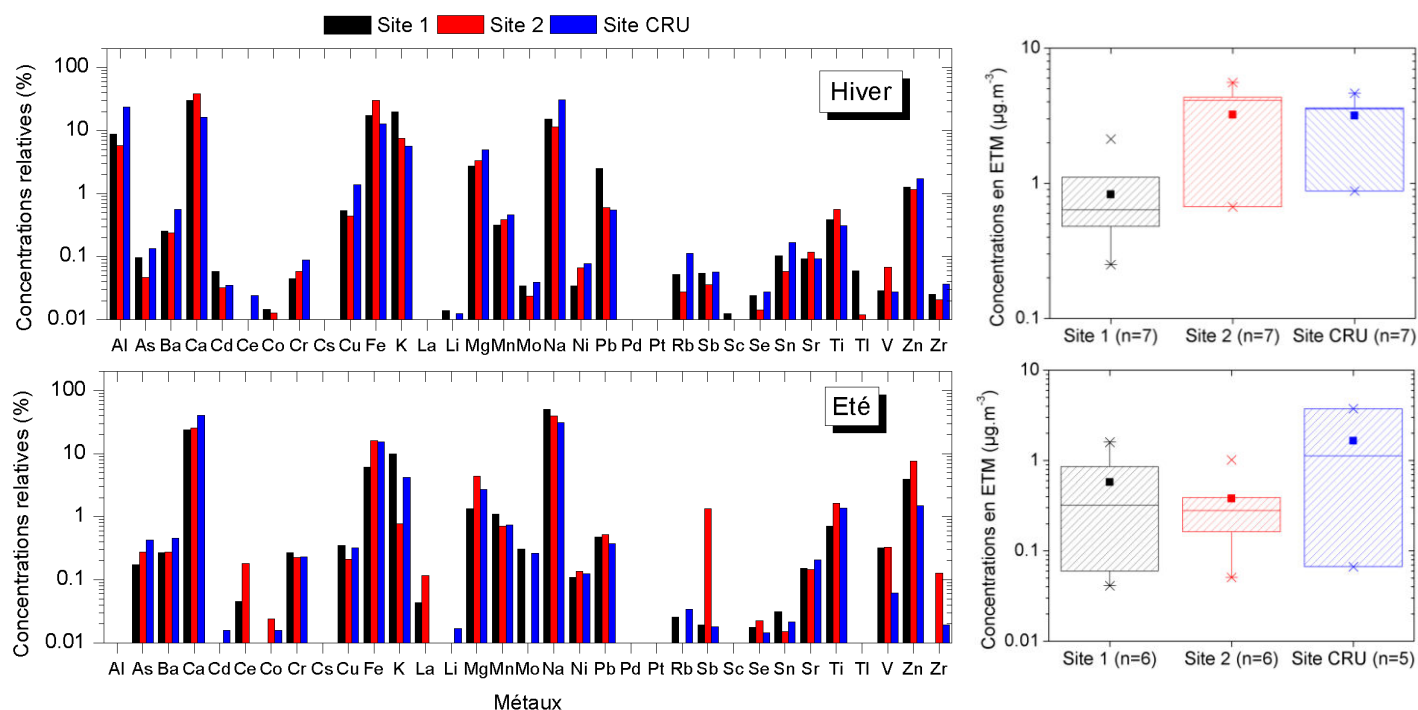


Figure 51 : Profils chimiques saisonniers des métaux en concentrations relatives dans les émissions diffuses et « box plot<sup>20</sup> » des concentrations en ETM (µg.m<sup>-3</sup>) sur chaque site.

Les variations de concentrations mesurées dans l'enceinte de l'usine sont faibles malgré la diversité de typologie de site. A l'exception des concentrations moyennes légèrement plus importantes en site intérieur (1,65 µg.m<sup>-3</sup> en été et 3,04 µg.m<sup>-3</sup> en hiver), les espèces métalliques sont visiblement en concentrations homogènes sur l'ensemble du site. L'étude unique des profils ne permet donc pas de mettre en évidence une particularité des ETM dans les émissions diffuses au sein de l'usine.

### 2.2.2. Facteurs d'enrichissement par rapport au fond atmosphérique « rural exposé »

Un facteur d'enrichissement par rapport au fond atmosphérique « rural exposé » a été calculé pour les émissions diffuses selon la même méthodologie que celle présentée paragraphe 1.2.2 de ce chapitre. Le titane a été sélectionné comme élément de référence pour les mêmes raisons que pour les filtres prélevés par le LECES. La figure 52 montre les facteurs d'enrichissement calculés pour les émissions diffuses selon les différents sites de prélèvements. Les facteurs d'enrichissement sont pour la plupart compris entre  $FE_{rural} = 0,1$  et  $FE_{rural} = 10$ . Ces résultats sont en accord avec les facteurs d'enrichissement calculés pour les émissions canalisées. Ainsi la plupart des éléments-traces métalliques ne permettent pas de différencier les émissions de l'industrie du fond atmosphérique rural impactées par d'autres sources d'émissions comme la combustion du bois et les émissions véhiculaires.

<sup>20</sup> « n=6 » : nombre d'échantillons analysés, dans le cas présent cela correspond à 6 échantillons.

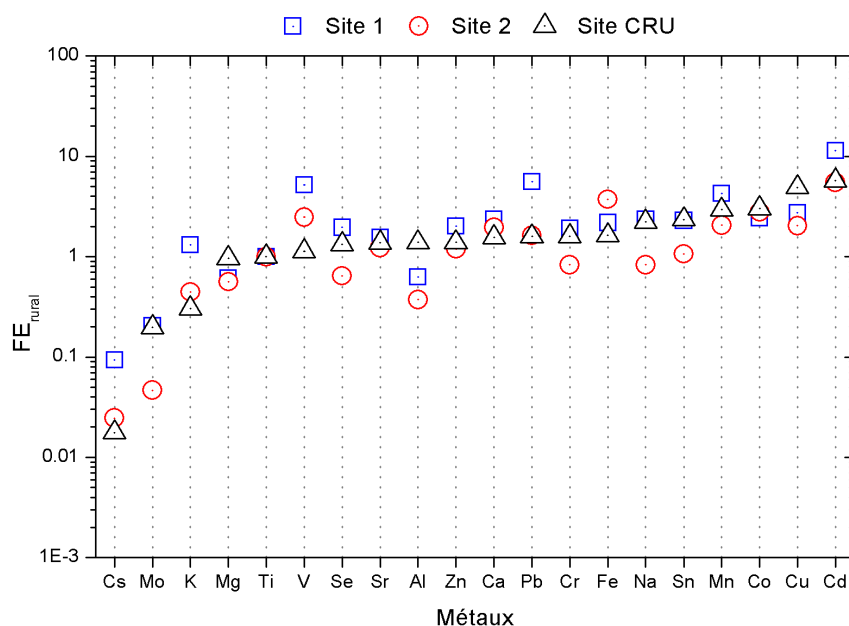


Figure 52 : Facteurs d'enrichissement des métaux dans les émissions diffuses par rapport au fond atmosphérique moyen en "milieu rural exposé".

Seuls quelques métaux comme le vanadium, le plomb ou encore le cadmium sont très légèrement enrichis ( $FE_{rural} > 5$ ) par rapport au fond atmosphérique mais ne peuvent pas être considérés comme des métaux spécifiques aux émissions de l'industrie. En effet, seul le site 1 est enrichi par rapport aux autres sites expertisés. Le césium, est quant à lui appauvri ( $FE_{rural} \sim 0,02$ ) car les concentrations détectées sur les échantillons du site 2 et du site CRU sont proches des limites de détection ( $LQ = 0,03 \text{ ng.m}^{-3}$ ).

### 2.3. Spéciation de la fraction organique

Considérant les résultats précédents sur la fraction métallique des particules collectées en champ proche (émissions diffuses), la spéciation de la fraction organique apparaît comme essentielle pour l'identification de traceurs moléculaires spécifiques liés à l'activité du site industriel.

#### 2.3.1. Profils chimiques des n-alcanes

Les composés de la série des n-alcanes sont des hydrocarbures saturés. Comme la plupart des hydrocarbures ils sont émis par plusieurs types de combustion et leurs signatures chimiques varient selon les sources d'émissions.

La quantification de ces composés dans les échantillons prélevés en champ proche a pu être réalisée. Les concentrations en n-alcanes pour les sites en air ambiant sont très proches et varient de  $1,19 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $2,15 \text{ mg.g}^{-1}$  de matière organique (OM). Quelle que soit la saison considérée, les concentrations en n-alcanes représentent environ 4,5% de la concentration totale en composés organiques identifiés. Une variabilité plus importante est remarquée pour les échantillons d'air intérieur de l'atelier A (CRU) avec des concentrations moyennes de  $0,89 \text{ mg.g}^{-1}_{OM}$  en été et  $3,04 \text{ mg.g}^{-1}_{OM}$  en hiver. Cette variabilité s'explique par l'hétérogénéité des différents prélèvements en raison du fonctionnement discontinu de

l'atelier CRU déjà discuté dans le paragraphe concernant les bilans de masse des PM (§ 2.1). Les profils chimiques moyens établis sont présentés sur la Figure 53 pour les prélèvements effectués en période hivernale et en période estivale.

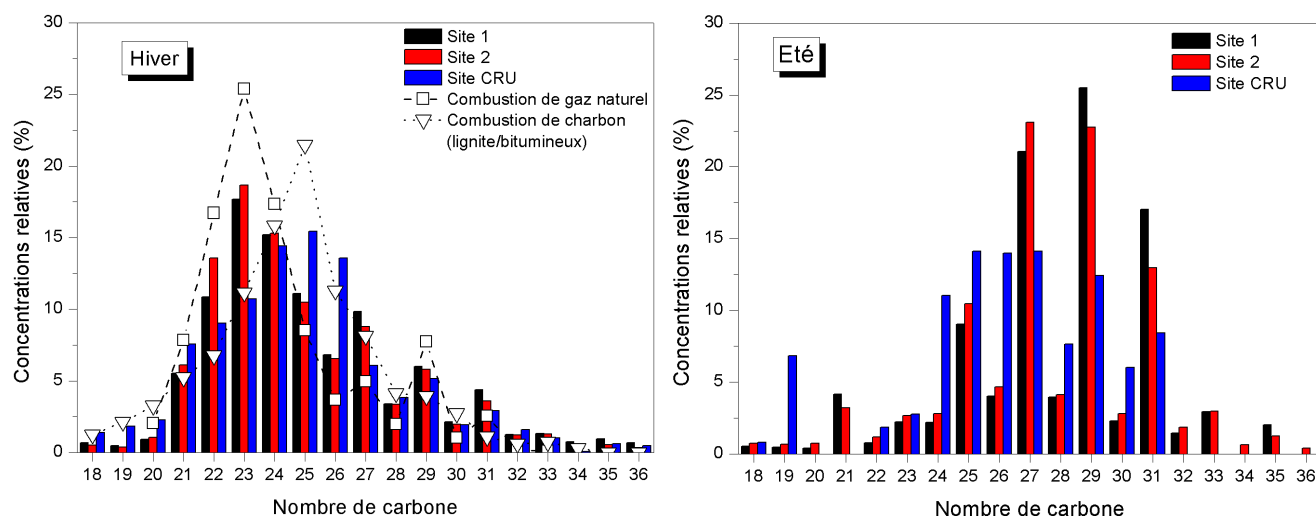


Figure 53 : Profils chimiques des n-alcanes sur les différents sites en hiver et en été. Les profils de la littérature utilisés sont la combustion de gaz naturel ([208]) et la combustion de charbon ([295]).

En hiver deux profils chimiques différents, calculés sur la gamme C<sub>18</sub>-C<sub>36</sub> apparaissent entre les sites d'air ambiant et le site d'air intérieur. Le site 1 et le site 2 ont un profil d'alcane similaire avec une distribution maximale pour le triconsane (C<sub>23</sub>) et une prédominance des composés impairs à partir des alcanes lourds (C>27). Ce profil est retrouvé dans les émissions de combustion du gaz naturel déterminé par Rogge et al. (1993) ([208]). Leurs similitudes avec ce profil de la littérature ne sont pas étonnantes en considérant la localisation des sites extérieurs et la proximité des ateliers des fours de cuisson et de graphitisation fonctionnant au gaz naturel (ateliers B et D). Au niveau du site CRU, le profil alcanes d'air intérieur tend vers celui obtenu lors de la combustion de charbon bitumineux et de lignite ([295]) avec une distribution maximale pour le pentacosane (C<sub>25</sub>) et une prédominance des alcanes impairs moins marquée.

En été, les profils de ces composés changent significativement pour les sites en air ambiant. Les concentrations en n-alcanes sont visiblement dominées par un apport biogénique caractérisé par une prédominance des alcanes lourds (C>27) à chaînes carbonées impaires. Ces profils de n-alcanes déterminés sur le site en air ambiant ont déjà été observés sur des sites de fonds de vallées lors du programme PO.V.A.<sup>21</sup> en été 2003, confirmant ainsi l'influence biogénique saisonnière régulièrement observée en été pour ces composés. Cette influence est moins marquée pour les échantillons d'air intérieur même si une prédominance des alcanes impairs est à noter à partir de C<sub>27</sub>.

<sup>21</sup> Rapport final du programme PO.V.A. « Pollution des Vallées Alpines », disponible sur internet : <http://transalpair.eu/POVA/>



Tableau 18 : Récapitulatif des valeurs de CPI calculées pour la gamme C19-C36 sur les différents sites (moyenne (min-max)).

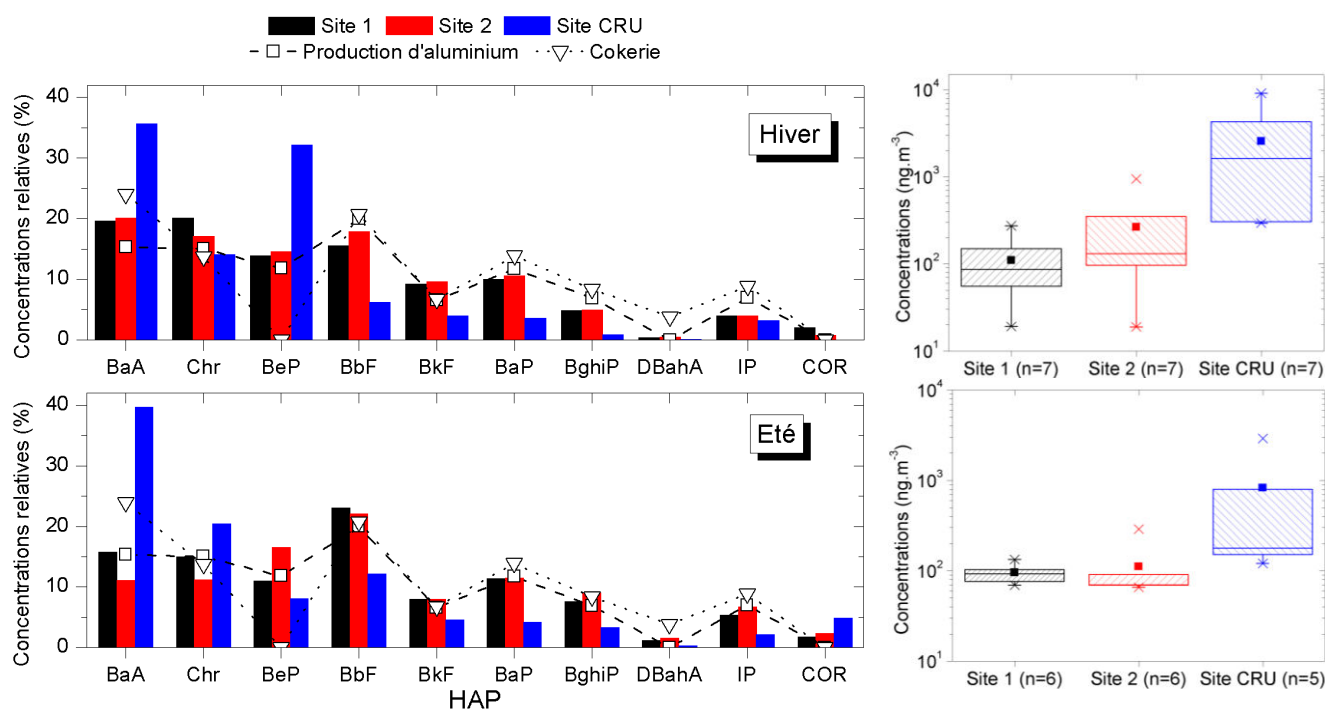
	Site 1	Site 2	Site CRU
	Air ambiant		Air intérieur
Hiver	1,3 (1,2 - 1,5)	1,3 (1,2 - 1,4)	1,0 (0,6 - 1,3)
Eté	5,9 (3,4 - 7,7)	4,6 (3,1 - 6,2)	1,6 (1,2 - 1,9)

L'étude des indices de carbone préférentiel moyens (CPI) présentés dans le tableau ci-dessus permet de confirmer les différentes origines majoritaires des n-alcanes sur les sites de prélèvement de l'usine. En hiver, les concentrations en n-alcanes sont dominées par des sources anthropiques avec des CPI proches de 1. Des CPI moyens plus élevés sont constatés sur les sites 1 et 2 en période estivale témoignant de l'importance des sources biogéniques sur l'atmosphère extérieur de l'usine. En air intérieur, les sources de n-alcanes restent majoritairement anthropiques (CPI=1,6) représentatives des émissions diffuses de l'atelier A au niveau des postes de mise en forme (malaxeurs et conditionneurs).

### 2.3.2. Profils chimiques des HAP et HAP méthylés

Les concentrations de HAP particulières totales sont évidemment plus fortes en air intérieur par rapport aux sites d'air ambiant comme le montre la Figure 54. Les concentrations moyennes dans l'atelier CRU sont respectivement de 2568 ng.m<sup>-3</sup> en hiver et 832 ng.m<sup>-3</sup> en été, soit 76% (884 mg.g<sup>-1</sup>OM) et 13% (9,1 mg.g<sup>-1</sup>OM) de la matière organique identifiée. Ces concentrations élevées sont à mettre en perspective avec les concentrations d'air intérieur observées dans la littérature allant jusqu'à des valeurs de 177 µg.m<sup>-3</sup> dans l'industrie du silicium ([250]) ou encore de 25 µg.m<sup>-3</sup> dans les usines de production d'aluminium et les cokeries ([18], [162]). Le manque d'informations sur les lieux précis de prélèvements et ainsi que sur les installations de captation et de traitement présentes sur les sites cités de la littérature ne permettent pas de conclure sur les plus faibles concentrations en air intérieur mesurées dans notre étude. L'ensemble de ces systèmes peut avoir un effet plus ou moins important sur les concentrations en HAP particulières. Dans ce travail, il n'est pas constaté une diminution de la concentration de ces composés dans l'air intérieur de l'atelier A, malgré l'installation d'un dispositif de captation entre les deux campagnes de prélèvements (été et hiver). Une phase de mise au point des installations et la présence de différentes fuites ponctuelles de matières premières lors de ces prélèvements peuvent en partie expliquer l'évolution de ces concentrations (augmentation entre les deux campagnes de mesure).

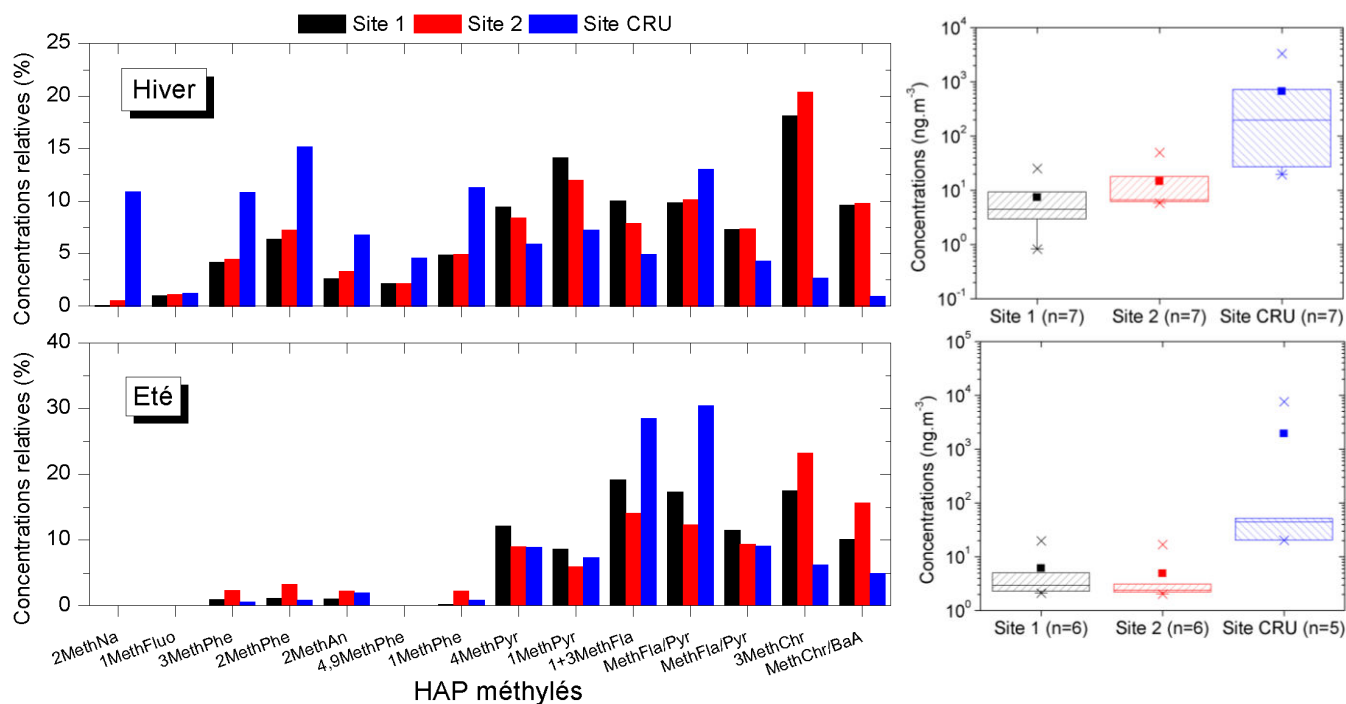
En air ambiant les concentrations en été et en hiver sont proches entre les différents sites de prélèvements confirmant l'homogénéité des concentrations sur l'ensemble du site industriel. Elles varient de 96 ng.m<sup>-3</sup> à 110 ng.m<sup>-3</sup>, soit 62% (18,9 mg.g<sup>-1</sup>OM) et 46% (30,7 mg.g<sup>-1</sup>OM) de l'OM identifiée sur le site 1. Sur le site 2, les concentrations augmentent légèrement et varient de 112 ng.m<sup>-3</sup> à 266 ng.m<sup>-3</sup>, soit 39% (14 mg.g<sup>-1</sup>OM) et 52% (27,5 mg.g<sup>-1</sup>OM) de l'OM identifiée. Ces valeurs sont similaires à celles recensées dans la littérature sur plusieurs sites industriels européens en champ proche ([250]), allant de 3,8 à 351 ng.m<sup>-3</sup>.



**Figure 54 :** Profils chimiques saisonniers des HAP particuliers en concentrations relatives dans les émissions diffuses et « box plot » des concentrations en HAP (ng.m<sup>-3</sup>) sur chaque site. Les profils d'émissions de la littérature utilisés sont la production d'aluminium ([18]) et les émissions de cokerie ([162]).

Les empreintes chimiques des HAP particuliers déterminées varient très peu selon le site d'air ambiant considéré et selon la saison (Figure 54). La variabilité du profil au sein de l'atelier A (CRU) est aussi visible dans l'empreinte chimique de ces composés avec un changement du profil saisonnier important. Sur les sites 1 et 2, les HAP particuliers qui prédominent sont principalement le B(a)A, le Chr et le B(b)F. Ces profils d'émissions diffuses tendent vers des profils de HAP de la littérature des émissions diffuses de production d'aluminium ([18]) et de cokerie ([162]). Considérant la similitude des matériaux présents dans ces différentes activités industrielles, les résultats apparaissent cohérents avec l'activité de SGL Carbon. Ceux-ci confirment l'influence très majoritaire des émissions industrielles sur les profils et les concentrations de HAP particuliers observés en champ proche en période hivernale et estivale.

Des évolutions similaires aux concentrations des HAP sont observées sur les différents sites pour les concentrations en HAP méthylés (Figure 55). Ces composés représentent 1 à 3% de la matière organique particulaire identifiée en air ambiant, et de 3 à 10% de celle quantifiée en air intérieur. Les profils chimiques évoluent entre les deux saisons avec une présence plus marquée des composés plus volatils comme le 2-méthylanthracène (2MethNa) et les méthylphénanthrènes (MethPhe) sur les filtres en hiver par rapport à ceux prélevés en été. En été, les composés à poids moléculaires plus élevés (méthylpyrène/fluoranthène et méthylchrysène/benzo(a)anthracène) sont majoritaires en raison d'une possible partition gaz-particule plus faible, déjà constatée sur les filtres prélevés à l'émission au niveau de l'atelier CRU. La variabilité des profils entre les sites extérieurs et le site intérieur est notable et cohérente avec les évolutions déjà rencontrées des composés organiques présents dans ces échantillons (HAP, n-alcanes...).



### 2.3.3. Profils chimiques des HAPS et hopanes

Les composés de type hydrocarbure aromatique polycyclique soufré (HAPS), déjà quantifiés dans les émissions canalisées de l'atelier A (voir §1.3.2), sont largement détectés dans les émissions diffuses en proximité et à l'intérieur de cet atelier. Ces composés sont présents dans les particules collectées dans des proportions de 1-2% de l'OM identifiée sur les sites ambiant en champ proche, ce qui représente des concentrations atmosphériques moyennes de 4,5 à 12 ng.m<sup>-3</sup>. Les concentrations en air intérieur sont significativement plus importantes avec des concentrations moyennes de 157 ng.m<sup>-3</sup> en hiver et 547 ng.m<sup>-3</sup> en été.

Les HAPS ne sont pas uniquement quantifiés dans les émissions canalisées de l'atelier A mais sont détectés sur tous les sites de mesures des émissions diffuses dans des concentrations significatives. Les empreintes chimiques des HAPS quantifiés sont présentées sur la figure 56 en hiver et en été pour chaque site de mesures. Elles sont très similaires entre les sites 1 et 2, malgré une grande diversité des processus s'étant déroulés lors des prélèvements, ceci mettant en évidence la constance du profil d'émission des HAPS par l'activité industrielle. Des différences plus marquées sont constatées au niveau du site intérieur CRU avec la présence de composés HAPS plus légers (DBT et Phe(4,5)T), ce qui peut indiquer des possibles phénomènes de condensation de ces composés sur le filtre spécialement en hiver.

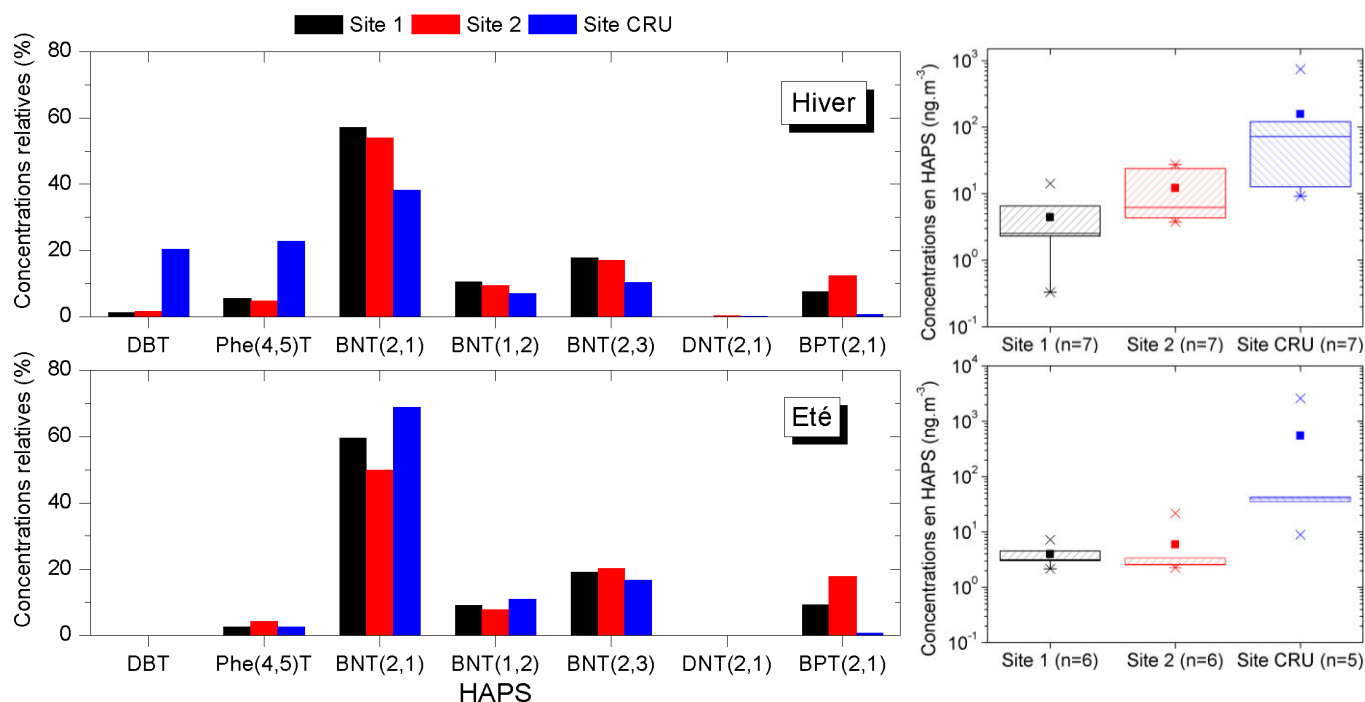


Figure 56 : Profils chimiques saisonniers en concentrations relatives dans les émissions diffuses et « box plot » des concentrations en HAPS en (ng.m<sup>-3</sup>).

Les hopanes sont aussi quantifiés dans les émissions diffuses de l'usine à des concentrations moyennes importantes de l'ordre de 0,25-0,80 ng.m<sup>-3</sup> en air ambiant et de 10-55 ng.m<sup>-3</sup> sur le site de l'atelier A. Les fortes concentrations observées en air intérieur à proximité des malaxeurs sont en accord avec la détection de ces composés dans les émissions canalisées de ce poste de mise en forme. Les concentrations sur les sites extérieurs en champ proche (sites 1 et 2) sont élevées pour cette famille de composés, habituellement de l'ordre de 0,01-0,1 ng.m<sup>-3</sup> en site ambiant exposé, ce qui confirme bien l'influence des émissions de l'usine sur ces composés. Les deux composés majoritaires sont le 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-Norhopane (HP3) et le 17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-Hopane (HP4) comme déjà mis en évidence dans les émissions canalisées des malaxeurs.

### C. Spécificités du profil industriel

La partie précédente a permis de connaître plus finement un grand nombre de composés présents dans les émissions canalisées et/ou diffuses du site industriel étudié. Il a été montré certaines particularités des émissions de ce type d'activités très présent dans les bassins industriels des vallées alpines étudiées (HAPS, profils HAP...). La constitution d'un profil industriel de source est alors envisageable à l'aide de l'ensemble des composés spécifiés précédemment. Dans cette dernière partie, une confrontation des différents composés chimiques constituant ce profil, est alors réalisée avec les différentes méthodologies qualitatives et quantitatives classiquement employées pour la détermination de sources de HAP et de PM.

## 1. Méthodes qualitatives d'estimation des sources

### 1.1. Approches ratio-ratio

A l'aide des approches qualitatives, il est possible d'évaluer rapidement l'influence majoritaire des différentes sources d'émission de HAP et de PM sur notre site d'étude. Le but est de confirmer l'influence prédominante des émissions industrielles sur nos échantillons. Ainsi il sera possible de définir par la suite des points sources moyens « industrie du carbone » qui pourront être utilisés dans les études qualitatives des sources sur d'autres sites de mesures.

#### 1.1.1. Influence des sources d'émission de HAP

L'étude de l'influence des sources d'émissions de HAP peut être réalisée par une approche ratio-ratio mettant en jeu certains composés de la famille des HAP. Cette méthodologie introduite par Robinson et al. (2006) ([201]) a été mise en place puis largement utilisée dans le cadre de la thèse de Christine Piot sur différents sites d'étude en vallée alpine ([184]). Un certain savoir-faire et une connaissance solide ont été acquis dans l'utilisation de ces méthodologies préliminaires à certaines approches qualitatives. Les ratios qui sont utilisés dans ces travaux ont été souvent utilisés précédemment en raison de leurs capacités à séparer clairement les principales sources de combustions émettrices de HAP. L'approche consiste à utiliser deux HAP, se trouvant essentiellement en phase particulaire afin de limiter les différents artefacts de prélèvement qui seront normalisés par un composé de la même famille plus ou moins stable selon l'expertise désirée. Les HAP sélectionnés sont la somme du benzo(b)fluoranthène et du benzo(k)fluoranthène (B(bk)F) et le benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P) qui sont normalisés par l'indéno(1,2,3-cd)pyrène ou le benzo(a)pyrène (B(a)P). Il est important de préciser que l'approche ratio-ratio des HAP particulaires normalisés par le B(a)P est couramment utilisée pour évaluer les aspects de réactivité atmosphérique car ce HAP est connu pour sa photodégradation dans l'atmosphère. Elle est minimisée dans le cadre de notre étude car les prélèvements se situent en champ proche et très proche de l'émission industrielle donc avec un temps de transport entre l'émission et le prélèvement très court. Dans notre cas, cette représentation permet alors de visualiser les influences des sources de combustion émettrices de HAP.

La Figure 57 représente les deux visualisations ratio-ratio normalisées par l'IP ou par le B(a)P. Les points sources ont été déterminés à l'aide des données de la littérature pour les ratios de la combustion de charbon ([43], [133], [170], [286], [295]), des émissions de cokerie ([162]), de la production d'aluminium ([18]), des émissions d'aciérie ([253], [286]), des émissions véhiculaires ([93], [142]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]). Les barres d'erreur sur certains points représentent l'écart type des différentes valeurs de ratios trouvées dans la littérature, qui varient significativement selon les méthodes de mesures ou les types de combustibles.

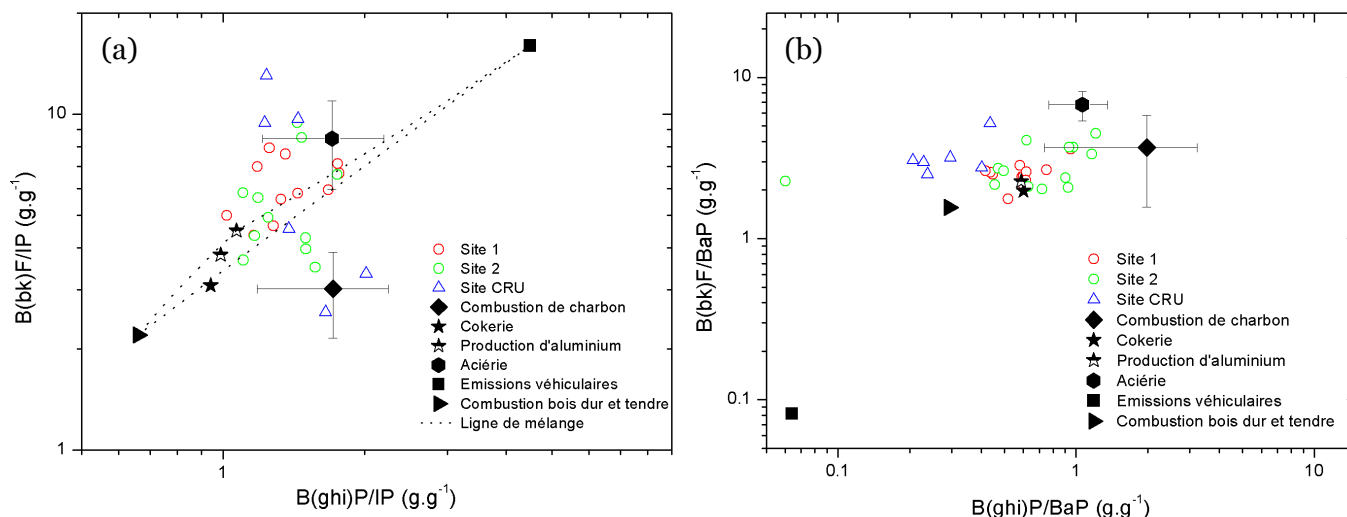


Figure 57 : Approches ratio-ratio  $B(bk)F$  et  $B(ghi)P$  normalisés par (a) IP et (b)  $B(a)P$  pour l'étude de l'influence des sources de combustion sur les HAP des échantillons en champ proche. Réf. des points « source » : de la combustion de charbon ([43], [133], [170], [286], [295]), des émissions de cokerie ([162]), de la production d'aluminium ([18]), des émissions d'acierie ([253], [286]), des émissions véhiculaires ([93], [142]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).

Sur la représentation normalisée par l'IP, les différents points des échantillons se séparent correctement des sources de combustion de la biomasse et des émissions véhiculaires. Les points des différents sites de mesures ont des variabilités importantes mais sont généralement localisés dans une zone où la plupart des points sources des émissions industrielles se trouvent. Une plus grande variabilité des points échantillons du CRU est visible en accord avec les variations importantes des profils de HAP déjà discutées précédemment. La représentation normalisée par le  $B(a)P$  montre que la plupart des points en site ambiant (sites 1 et 2) sont localisés autour des points sources de production d'aluminium et des émissions de cokerie. Un seul point ne se trouve pas dans la zone des émissions industrielles en raison de la très faible concentration en  $B(ghi)P$  détectée sur cet échantillon (site 2). Ainsi ces représentations valident que les échantillons des sites ambiants (été et hiver) sont fortement influencés par des émissions liées à la manipulation de matériaux carbonés ou graphitiques de nature proche de l'activité du site industriel de Chedde. D'autres part, les émissions d'air intérieur ont visiblement des concentrations en  $B(ghi)P$  moins importantes par rapport aux sites ambiants expliquant ainsi une dérive des points observées vers la gauche du graphique. Avec des rapports  $B(bk)F/B(a)P$  plus élevés, il en résulte un rapprochement de ces points vers le point de référence de la combustion du bois. Toutefois, ce comportement n'est pas présent lors de la représentation normalisée par l'IP. Cette difficulté à séparer la source industrielle et la source de la combustion du bois avait déjà été mise en évidence dans des travaux antérieurs pour expliquer les problèmes rencontrés par les méthodes quantitatives appliquées sur un site à quelques kilomètres de notre site d'étude (site Air Rhône-Alpes de Passy) ([184]). Ceci confirme la forte similitude du profil HAP pour ces deux sources et donc peut entraîner une difficulté d'interprétation des influences majoritaires avec ce type de représentation notamment dans le cas de points « source » caractérisées par certains rapports entre HAP très proches.

### 1.1.2. Influence des sources d'émission de PM

De même que pour les sources d'émissions de HAP, il est possible d'appliquer des approches ratio-ratio pour l'étude des sources de combustion de PM. Pour cela deux types de représentation ont été utilisés et sont représentés sur la Figure 58.

L'utilisation des HAP particuliers IP et B(ghi)P, normalisés par une espèce d'une autre famille chimique comme le carbone élémentaire (EC), permet l'étude de l'influence des sources de combustion émettrices de PM. En effet, l'EC est une espèce chimique constitutive des particules issues de la combustion et qui est considéré comme réfractaire et résistante aux processus de dégradation se déroulant de l'atmosphère. Son utilisation comme élément de référence avec des composés HAP stables permet d'étudier les différentes sources d'émission de PM qui peuvent influencer majoritairement le site d'étude. L'importante variabilité des points échantillons CRU est constatée encore une fois sur cette représentation. L'ensemble des points en air ambiant se répartit dans une zone comprise entre le point source de combustion de bois dur/tendre et le point source de production de coke. Un léger décalage de l'ensemble des points échantillons vers des valeurs de ratios plus élevés, est observé. Les points ne se positionnent pas le long de la ligne de mélange entre la combustion de biomasse ([74]) et les émissions de cokerie ([275]). Ce décalage peut indiquer une influence du point source des émissions véhiculaires en tunnel ([93]) plus forte. La forte proximité des points des sites ambiants avec le point source de combustion du bois met en évidence la similitude de ce profil industriel par rapport à ce type de source de combustion (cf §1.1.1.).

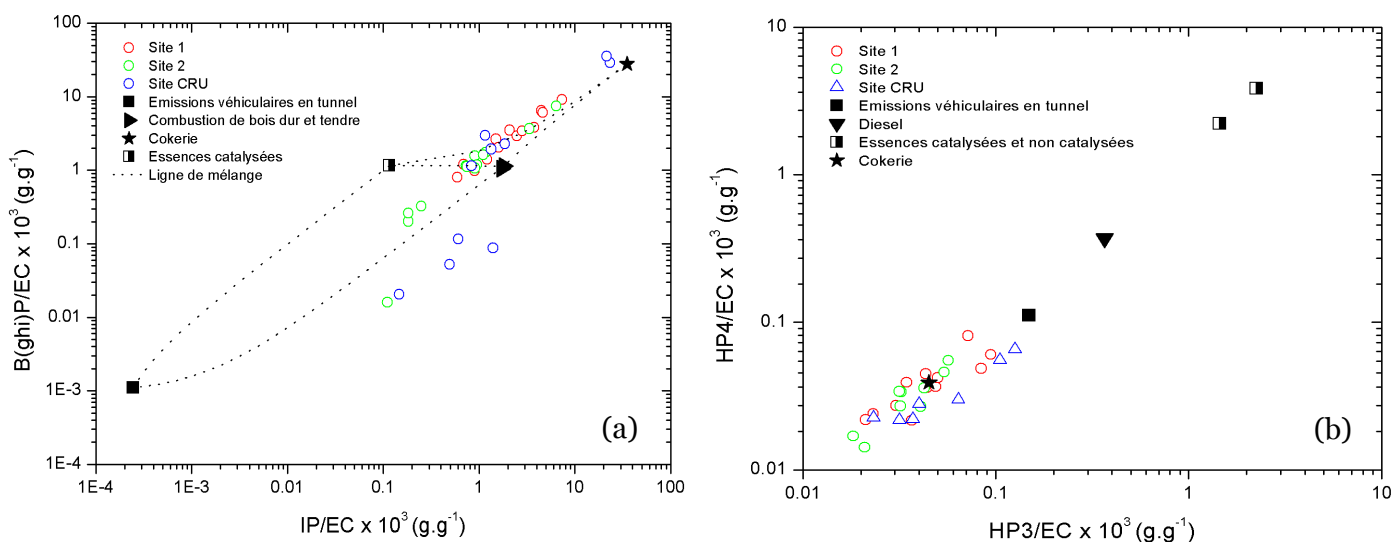


Figure 58 : Approches ratio-ratio (a) B(ghi)P/ EC vs IP/EC et (b) HP4/EC vs HP3/EC pour l'étude de l'influence des sources de combustion sur les PM des échantillons en champ proche. Réf. des points « source » : des émissions de cokerie ([162]), des émissions véhiculaires ([93], [142]), des émissions d'essences catalysées et non catalysées ([206]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).

La seconde représentation utilise des traceurs spécifiques de source d'émission que sont les hopanes, normalisés eux aussi par l'EC afin de déterminer les influences des différentes combustions véhiculaires et/ou industrielles. Le  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Norhopane (HP3) et le  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Hopane (HP4) sont les espèces majoritaires de cette famille de composés comme déjà vu dans la partie précédente. Les ratios entre ces composés et l'EC permettent l'étude des sources de combustion émettrices de ces traceurs spécifiques à savoir principalement les émissions véhiculaires directes mais aussi les activités industrielles émettrices d'hopanes. Les points échantillons de notre site d'étude ont des valeurs plus faibles que les points sources déterminés à l'aide de la littérature principalement des sources d'émissions véhiculaires directes : essences catalysées et non catalysées ([206]), diesel ([219]), émissions véhiculaires en tunnel du parc de véhicules légers en France ([93]). Les points des différents sites d'études sont localisés vers le point source « production de coke » ([275]). Ceci confirme l'influence majoritaire de la source industrielle de l'usine de Chedde sur ces composés et sur les particules prélevées sur les sites 1 et 2. Il sera alors envisageable de définir dans le cas de cette représentation un point source spécifique à l'activité industrielle de production de matériaux graphitiques. Au vu de ces résultats, un déplacement de ces ratios vers des faibles valeurs n'est pas nécessairement attribuable à une dégradation de ces composés dans l'atmosphère comme il a pu être supposé, dans la littérature, sur le site de Marseille ([91]). Ce site industriel peut être potentiellement influencé par des industries similaires (l'industrie pétrochimique).

#### 1.2. Identification d'un traceur spécifique : le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1))

Le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) est le composé HAPS particulière majoritaire dans les émissions diffuses quel que soit le site considéré en accord avec les résultats obtenus dans les émissions canalisées. Les concentrations de ce composé varient entre  $0,18 \text{ ng.m}^{-3}$  et  $15,8 \text{ ng.m}^{-3}$  sur les sites 1 et 2 et entre  $1,66 \text{ ng.m}^{-3}$  et  $290 \text{ ng.m}^{-3}$  sur le site CRU comme le montre les différentes « boxplot<sup>22</sup> » de la Figure 59. Ces concentrations en BNT(2,1) sont élevées par rapport aux données de la littérature en air ambiant « exposé » indiquant des concentrations comprises entre  $0,04 \text{ ng.m}^{-3}$  à  $0,7 \text{ ng.m}^{-3}$  sur différents sites en Europe et aux Etats-Unis (cf chapitre I, partie A, paragraphe 2.2.3).

Ce composé n'est potentiellement plus considéré en Europe comme un traceur véhiculaire des émissions directes en raison de la diminution drastique du taux de soufre dans les carburants. Cette affirmation a été reconfirmée par une campagne intensive de prélèvement des PM en bordure de la rocade sud de Grenoble dans le cadre du projet ADEME PM-Drive qui a fait l'objet d'une thèse ([198]) soutenue en 2013 au sein du laboratoire de glaciologie et de géophysique de l'environnement de Grenoble (LGGE). Aucun composé de type HAPS n'a pu être détecté sur l'ensemble des échantillons collectés durant la campagne.

La détection de ce composé en concentrations significatives sur les sites d'air ambiant et le site d'air intérieur indique une potentielle spécificité industrielle d'émission du BNT(2,1). Sa présence en fortes concentrations dans les échantillons des effluents canalisés du malaxeur ( $15241 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et du conditionneur ( $68,3 \text{ ng.m}^{-3}$ ) permet de confirmer l'origine des composés HAPS au sein du site industriel, qui apparaît être liée à la matière première carbonée utilisée à savoir le coke et le brai. L'influence majoritaire de l'industrie dans la

<sup>22</sup> Explication de la représentation statistique des données à l'aide de « boxplot » en ANNEXE 6



plupart des profils des composés organiques mise en évidence par les approches ratio-ratio, permet de supposer une utilisation de ce composé comme traceur spécifique des activités industrielles basées sur la « fabrication et la manipulation de matériaux carbonés ». Plusieurs industries pourraient être placées dans ce secteur d'activité : les industries de production de coke, d'électrodes graphitiques ou les alumineries, les industries utilisant le charbon comme source d'énergie (les centrales thermiques) ou encore les usines de fabrication d'enrobage pour les routes.

Le BNT(2,1) pourra donc être utilisé dans des approches quantitatives afin d'estimer la contribution de la part « industrie du carbone » sur un site récepteur. La dernière partie de ce chapitre présente deux perspectives d'utilisation de ce traceur dans ce type d'approche.

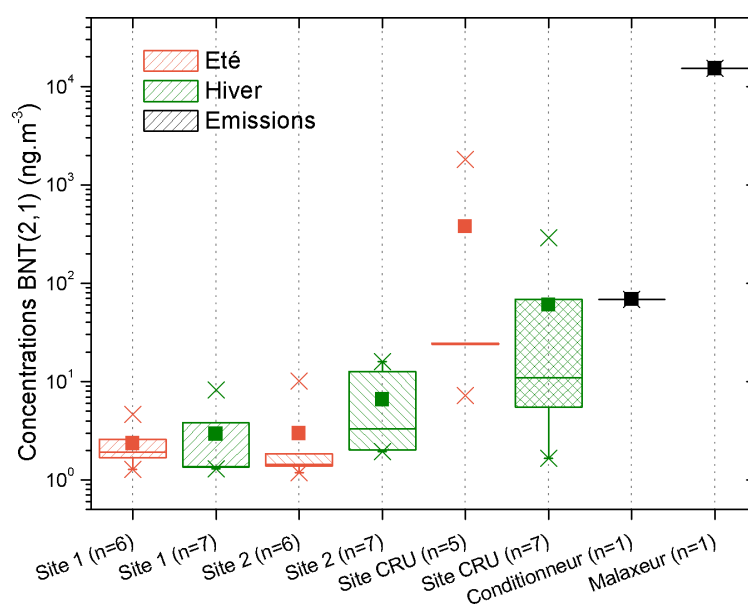


Figure 59 : "Box plots" des concentrations en BNT(2,1) mesurées sur les différents sites à chaque saison.

## 2. Perspectives d'application dans les approches quantitatives

### 2.1. Approche monotracteur (MM) : ratio BNT/HAP

Afin d'estimer la contribution liée à l'industrie sur les concentrations de HAP particulaires, il est proposé une approche monotracteur basée sur un ratio spécifique entre le BNT(2,1) et la somme de 3 HAP particulaires : le B(bk)F, le B(ghi)P et l'IP ( $\sum 3HAP$ ). Cette approche suppose qu'un ratio spécifique à l'industrie entre le traceur BNT(2,1) et ces composés HAP existe et peut être utilisé comme ratio de référence dans l'air ambiant. Ce type d'approche est couramment utilisé dans la littérature pour l'estimation de la combustion du bois à l'OC à l'aide d'un ratio spécifique entre le traceur de combustion du bois, le Lévo-glucosan et l'OC ([194]). Une approche similaire est ici proposée entre le traceur spécifique BNT(2,1) et la somme de ces 3 HAP particulaires. Il est supposé que la plupart des HAP particulaires quantifiés en air ambiant (sites 1 et 2) et en air intérieur provient des émissions de l'industrie. Cette hypothèse apparaît raisonnable au vu des différents résultats des approches qualitatives ratio-ratio qui indiquent une influence majoritaire des émissions industrielles pour ces composés. Le Tableau 19 présente les valeurs moyennes obtenues pour

les sites en air ambiant et en air intérieur selon la saison. Les valeurs de ratios moyens sont proches de 23,7 sur la plupart des sites expertisés. Une variation plus importante entre les valeurs minimales et maximales est à noter pour le site intérieur CRU en accord avec les variations importantes de profils chimiques constatées dans la partie précédente.

Tableau 19 : Ratio  $\sum 3HAP/BNT(2,1)$  pour l'ensemble des sites industriels à chaque saison (moyenne (min - max)).

	Site 1	Site 2	Site CRU
	Air ambiant		Air intérieur
Hiver	23,6 (20,1 - 30,5)	15,7 (9,5 - 22,0)	23,1 (6,0 - 83,2)
Été	24,1 (20,8 - 28,0)	23,5 (17,4 - 34,0)	6,5 (2,5 - 13,2)

En première approche, la contribution aux concentrations en HAP d'une activité industrielle similaire sur un site d'air ambiant sur lequel le BNT(2,1) peut être alors quantifiée par la relation :

$$\text{Contribution industrielle} = \frac{[BNT(2,1)]}{[\sum 3HAP]} * 23,7$$

avec  $[BNT(2,1)]$  la concentration du traceur en  $\text{ng.m}^{-3}$ , et  $[\sum 3HAP]$  la somme des concentrations des 3 HAP particuliers B(bk)F, IP et B(ghi)P.

Dans la suite de ces travaux, une méthodologie similaire a été utilisée pour les contributions des sources de combustion du bois et des émissions véhiculaires à l'aide des traceurs spécifiques du lévoglucosan et des hopanes respectivement.

## 2.2. Vers une application aux modèles récepteurs CMB et PMF

La spéciation fine des particules prélevées sur les différents sites de l'industrie a permis de constituer un profil chimique complet de plus de 85 composés organiques. Il est envisagé de pouvoir utiliser certains de ces composés organiques dans des approches quantitatives de type bilan de masse : Chemical Mass Balance (CMB). Cette méthodologie a déjà été présentée en détail dans le chapitre 1 (chapitre 1, partie B, § 2.2.1.). Brièvement, ce modèle s'appuie sur des profils chimiques de sources d'émissions constitués en proximité ou à l'émission de composés « marqueurs » en concentration relative par rapport au carbone organique (OC). Il permet de décomposer un profil chimique « échantillon » en une combinaison linéaire des profils de sources définis initialement. La composition du profil de source « industrie du carbone » est présentée Figure 60 en comparaison avec des profils de sources couramment utilisés dans ce type d'approche que sont les émissions véhiculaires en tunnel ([93]), la combustion de bois dur ([74]) et la combustion de gaz naturel ([208]). Ce profil a été construit à l'aide des concentrations de chaque espèce chimique quantifiée sur les sites d'air ambiant en champ proche uniquement. Les échantillons d'air intérieur de l'atelier A n'ont pas été utilisés en raison des importantes variabilités des concentrations constatées, qui ne représentent pas les émissions diffuses mais plutôt des événements anecdotiques de remises en suspension ou de fuites lors de problèmes de manutention. De même, les échantillons des prélèvements des émissions canalisées n'ont pas été utilisés en raison d'un manque de fiabilité lié au nombre trop faible d'échantillons prélevés.

Dans l'approche CMB, 18 composés ont été sélectionnés en raison de leurs spécificités dans les émissions de cette industrie déjà discutées précédemment. Ces composés sont le carbone élémentaire (EC), 4 hopanes (HP2, HP3, HP4 et HP5), 5 composés de la famille des alcanes saturés de 28 à 32 carbones, 4 hydrocarbures aromatiques polycycliques essentiellement particuliers (B(b,k)F, B(e)P, indéno(123,-cd)pyrène (INP) et benzo(ghi)pérylène (BPL)). Les 3 isomères du benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène ont été ajoutés comme traceurs spécifiques des émissions de l'industrie (BT1 : benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène, BT2 : benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophène et BT3 : benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophène). Pour finir, le lévoglucosan (LEV) complète le profil mais avec une concentration nulle puisqu'il n'a pas été détecté dans les émissions canalisées ou diffuses de l'activité industrielle. Sa présence est néanmoins nécessaire dans les données d'entrée du CMB puisqu'il constitue le traceur majeur de la combustion de biomasse.

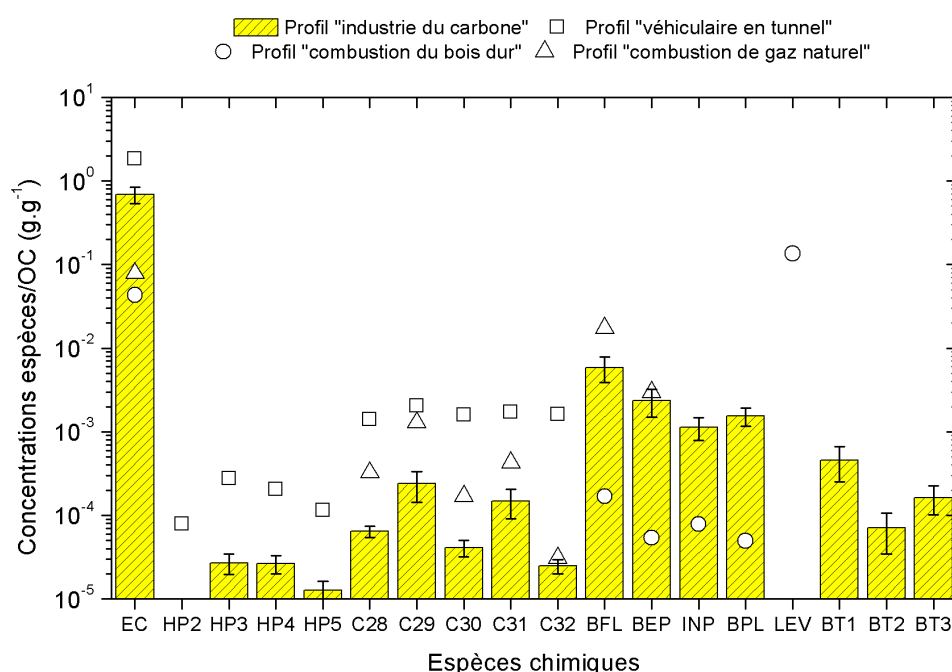


Figure 60 : Profil chimique de l'« industrie du carbone » exprimé en g.g<sup>-1</sup><sub>OC</sub> des composés organiques traceurs utilisés dans le modèle CMB. Comparaison avec des profils CMB couramment utilisés dans la littérature : Emissions véhiculaire en tunnel ([93]), Combustion de bois dur ([74]) et combustion de gaz naturel ([208]).

La proportion de carbone élémentaire (EC) par rapport au carbone organique (OC) du profil industriel est élevée et se rapproche fortement de la proportion calculée dans les émissions véhiculaires directes. Mais les proportions des traceurs de combustion d'huile (les hopanes HP2, HP3 et HP4) sont plus faibles. La prédominance des alcanes impairs entre C<sub>28</sub> et C<sub>32</sub> est conservée et est sensiblement similaire aux émissions de gaz naturel. De même, la proportion de HAP est plus élevée par rapport aux émissions de combustion du bois, se rapprochant fortement des émissions de combustion d'énergie fossile. L'utilisation des composés HAPS comme traceurs spécifiques de l'usine pourrait permettre une meilleure identification de la source « industrie du carbone » et de mieux contraindre le modèle pour l'estimation de cette source d'émission. De plus, l'identification de l'origine des HAPS comme source industrielle permet une perspective d'utilisation de ces composés pour une meilleure

identification des sources industrielles dans des modèles statistiques comme la Positive Matrix Factorization (PMF).

L'applicabilité de ce profil est étudiée précisément dans le dernier chapitre de ce manuscrit (cf chapitre 5), de même qu'un exemple d'application de ces composés traceurs HAPS comme variables d'entrée dans une méthodologie PMF y est présenté.

## D. Conclusions

Ce chapitre a permis la caractérisation globale des particules émises dans les émissions canalisées et diffuses d'un site industriel de production de matériaux graphitiques, activités présentes sur différents sites en région Rhône-Alpes. Il a été mis en évidence, en accord avec les rapports d'expertise du laboratoire LECES, que la plupart des émissions de PM liées à l'activité industrielle étaient d'origines diffuses. Effectivement, ce site industriel a été équipé d'un ensemble de système de traitement (RTO, Laveur de gaz) et de captation (filtre à manches...) des effluents gazeux du procédé industriel afin de diminuer drastiquement leur impact au niveau local.

La spéciation de la fraction métallique a mis en lumière les très faibles concentrations de métaux dans les effluents canalisés et les émissions diffuses. L'utilisation des facteurs d'enrichissement, par rapport à des sites « ruraux exposés », a permis de conclure que cette fraction couramment utilisée pour l'étude des sources industrielles, n'est dans notre cas, pas pertinente. Les profils d'espèces métalliques ne permettent pas de différencier l'activité industrielle, du fond rural moyen déterminé à l'aide des sites ruraux du projet Particul'Air ([185]).

Il a été alors primordial de caractériser la fraction organique pour pouvoir identifier les caractéristiques spécifiques à ce site d'étude. Plusieurs spécificités ont pu être identifiées et sont brièvement résumées ci-dessous :

- Le profil chimique des n-alcanes se rapproche d'un profil de combustion de charbon avec une prédominance des composés à nombre de carbones impairs, caractéristiques de la combustion de gaz naturel.

- Des concentrations de HAP particulières importantes ont été quantifiées sur le site industriel ce qui confirme le statut de l'industrie comme émetteur de HAP à prendre en compte dans la vallée de l'Arve. De plus, les empreintes chimiques de ces composés sont très similaires à celles des émissions de cokerie et d'aluminerie déterminées dans la littérature. Ces empreintes sont quasi-constantes quels que soient les sites de mesures et la saison considérés, indiquant l'influence majoritaire de l'activité industrielle sur les concentrations de HAP en champ proche. Cette affirmation est confirmée par l'utilisation de plusieurs approches de type ratio-ratio HAP/IP et HAP/B(a)P qui montrent une grande proximité des points « échantillons » avec les différents points « sources industrielles ».

- La quantification de composés traceurs de la combustion d'huile, comme les hopanes dans les émissions de l'industrie a permis de mettre en évidence certains biais dans l'utilisation de ces composés comme traceurs univoques des émissions véhiculaires directes ; particulièrement sur des sites où cette activité peut être présente. L'utilisation de ratio-ratio hopanes normalisés par l'EC a confirmé l'influence de cette autre source d'émissions d'hopanes et a conduit à la définition d'un point source « industrie du carbone ».

- Des hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) ont été quantifiés en concentrations significatives dans les émissions diffuses et canalisées du site

d'étude. Ces composés et plus particulièrement le composé HAPS majoritaire : benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène, ont été proposés comme traceurs moléculaires des émissions industrielles liées à l'utilisation ou la fabrication de matériaux graphitiques et carbonés. Un ratio spécifique entre BNT(2,1) et 3 HAP (B(bk)F, IP et B(ghi)P) égal à 23,7 a été déterminé dans le but d'appliquer une approche « monotracteur » (MM) pour les sources de HAP en site ambiant.

Ainsi un profil chimique complet construit à partir des échantillons des émissions diffuses du site industriel peut être proposé comme représentatif de ce type d'activité. Ce profil pourra être utilisé dans des approches de type modèle récepteur comme le CMB afin d'évaluer l'influence de l'« industrie du carbone » sur les pollutions observées en site ambiant dans différentes vallées alpines ou autres sites d'études présentés dans ces travaux de thèse.



## Chapitre 4 : Modèle de régression non-linéaire pour l'estimation des sources de HAP en vallées alpines

---





# Chapitre 4 : Modèle de régression non-linéaire pour l'estimation des sources de HAP en vallées alpines

<b>A. INTRODUCTION .....</b>	<b>132</b>
<b>B. DEVELOPPEMENT DU MODELE DE REGRESSION NON-LINEAIRE (MRNL) .....</b>	<b>132</b>
1. PRESENTATION DU MODELE DE REGRESSION : CAS DE PASSY FEVRIER 2010 - AVRIL 2011 .....	132
1.1. <i>Equation de régression du modèle</i> .....	132
1.2. <i>Choix des variables d'entrée utilisées</i> .....	133
1.2.1. Approches qualitatives ratio-ratio .....	133
1.2.2. Variables explicatives et indépendantes .....	135
1.2.3. Normalisation de la matrice des variables d'entrée .....	136
1.3. <i>Calculs des contributions des sources de HAP</i> .....	136
1.4. <i>Calculs des incertitudes du modèle</i> .....	138
2. CARACTERISATION DE LA COUCHE LIMITE ATMOSPHERIQUE (CLA) .....	139
2.1. <i>Températures potentielles</i> .....	139
2.2. <i>Gradient thermique vertical</i> .....	140
3. ESTIMATION SAISONNIERE DES SOURCES DE HAP PAR LE MODELE MRNL A PASSY .....	142
3.1. <i>Influence de la source industrielle à Passy</i> .....	142
3.1.1. Sans prise en compte de la source industrielle .....	142
3.1.2. Avec prise en compte de la source industrielle .....	143
3.2. <i>Les contributions des sources émettrices de HAP</i> .....	144
<b>C. APPLICATIONS AUX ATMOSPHERES DES VALLEES ALPINES .....</b>	<b>147</b>
1. DESCRIPTIONS DES SITES D'ETUDE EN VALLEES ALPINES .....	147
1.1. <i>Spéciation chimique des sites d'étude</i> .....	147
1.1.1. Sites « ruraux exposés »: Passy et La Léchère .....	147
1.1.2. Site du Fayet en proximité routière .....	149
1.1.3. Site rural de Lanslebourg sous influence de la combustion du bois en hiver .....	150
1.2. <i>Topologie des sites et influence de la dynamique atmosphérique</i> .....	152
1.2.1. Vallées alpines de l'Arve et de la Tarentaise .....	152
1.2.2. Vallée alpine de la Maurienne .....	153
1.3. <i>Diagnostic de l'influence des sources de HAP en fond de vallée par l'approche ratio-ratio</i> .....	155
2. ESTIMATION DES CONTRIBUTIONS DES SOURCES DE HAP PAR L'UTILISATION DE TRACEURS MOLECULAIRES .....	156
2.1. <i>Paramètres de régression et performances statistiques du modèle</i> .....	156
2.2. <i>Contributions des sources de HAP</i> .....	159
2.2.1. Influence de la source industrielle à Passy et La Léchère .....	159
2.2.2. Influence de la source véhiculaire au Fayet .....	160
3. VERS L'UTILISATION DES MESURES DU BC PAR AETHALOMETRE POUR L'ESTIMATION DES SOURCES DE HAP 161 .....	161
3.1. <i>Mesure et répartition des sources de BC par modèle « aéthalomètre »</i> .....	162
3.2. <i>Paramètres de régression et performances statistiques du modèle</i> .....	166
3.3. <i>Contributions des sources de HAP à Lanslebourg</i> .....	167
<b>D. CONCLUSIONS .....</b>	<b>168</b>

## A. Introduction

Ce chapitre est consacré à la mise au point d'un modèle de régression non-linéaire (MRNL) pour l'estimation et la quantification des sources de HAP en vallées alpines. Le but est de pouvoir mieux définir des sources de HAP et leurs influences dans ces milieux avec la prise en compte de données chimiques et météorologiques. La première partie de ce chapitre introduit la méthodologie de ce modèle à l'aide d'échantillons de la vallée de l'Arve prélevés en février 2010 et avril 2011. Les différentes variables indépendantes choisies (données chimiques, météorologie...), les étapes de calculs et de vérifications des performances de l'équation de régression sont présentées. La validité de l'utilisation comme variable d'entrée du modèle d'un gradient vertical de températures potentielles pour la modélisation de la stabilité atmosphérique est discuté, ainsi que l'utilisation de certains traceurs chimiques.

La suite de ce chapitre est orientée vers l'application de cette méthodologie sur plusieurs localités en vallées. Les sites étudiés se répartissent sur les trois vallées alpines, vallée de l'Arve, de Tarentaise et de la Maurienne. Ils constituent une gamme diversifiée de typologie de sites (site de proximité de source, sites « ruraux exposés »...) avec des influences variées des différentes sources de HAP : combustion du bois, trafic et industrie, permettant de confronter la robustesse de ce modèle vis-à-vis de ces sources. La source industrielle est peu étudiée au niveau des vallées alpines en raison de la difficulté pour définir des traceurs spécifiques de cette source. Les résultats du chapitre précédent mettent en lumière une famille de composés : les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) qui sont des candidats potentiellement intéressants comme traceurs organiques spécifiques à l'industrie du carbone (production et manipulation de matériaux carbonés). Ce secteur d'activité est largement répandu au sein des bassins industriels des vallées considérées avec des usines de production de ces matériaux et/ou de production d'aluminium utilisant des électrodes de graphites. L'intérêt de ces composés HAPS comme traceurs d'un secteur industriel spécifique est présenté. Enfin l'interchangeabilité des variables indépendantes du modèle constitue la dernière partie de ce chapitre, avec l'utilisation de mesures optiques du carbone suie et de sa répartition de source par le modèle « aéthalomètre » comme variables d'entrée. Ceci a pour but de palier à des problèmes qui ont été rencontrés sur certains sites, de bonne représentativité de source de certains composés chimiques « traceurs » comme les hopanes.

## B. Développement du modèle de régression non-linéaire (MRNL)

### 1. Présentation du modèle de régression : cas de Passy février 2010 - avril 2011

#### 1.1. Equation de régression du modèle

L'équation de régression non linéaire est similaire à celle proposée par van Drooge et al. (2009) ([257]) pour l'étude des sources de HAP dans la vallée de Po en Italie. Ce type de méthodologie a été transposé dans le cas de prélèvements journaliers de l'aérosol particulaire à Passy dans la vallée de l'Arve, réalisés lors des deux campagnes de février 2010 et avril 2011. Le modèle permet de conceptualiser la relation mathématique qui existe entre une variable explicative qui est dans notre cas, la concentration en HAP observée (notée

[3HAP]) et plusieurs variables indépendantes représentées par les concentrations de traceurs spécifiques de sources. L'équation de régression du modèle est la suivante :

$$\ln[3HAP] = \sum_{k=0}^n a_k \cdot C_k + a_l \cdot G + \sum_{i=1}^n \sum_{i \neq j} a_i \cdot C_i \cdot C_j + \varepsilon$$

avec  $a_k$ ,  $a_l$  et  $a_i$  les paramètres de la régression non-linéaire multivariée,  $C$  les concentrations des différents traceurs spécifiques de sources identifiées,  $G$  le gradient thermique vertical et  $\varepsilon$  le résidu de l'équation de régression.

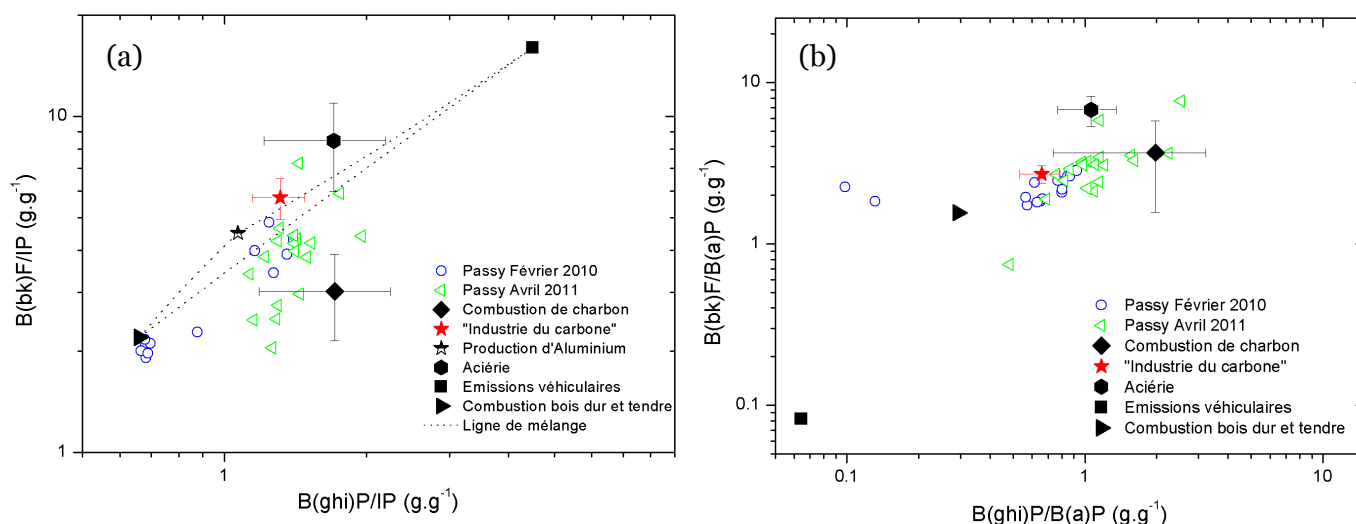
L'utilisation d'une relation logarithmique entre les concentrations de HAP et les différentes variables indépendantes permet de s'assurer de la réalité physique du modèle en imposant des concentrations en HAP modélisées positives. Des éléments d'ordre supérieur avec les variables croisées des concentrations sont utilisés dans l'équation de régression. Ces éléments du second ordre sont introduits à la place du carré des concentrations comme utilisées initialement dans la méthodologie de van Drooge et al. (2009) car de meilleurs résultats de régression sont obtenus avec les variables croisées.

## 1.2. Choix des variables d'entrée utilisées

Le modèle de régression permet de modéliser une relation mathématique entre différentes variables explicatives que sont les concentrations en HAP et plusieurs variables indépendantes judicieusement choisies selon le site d'étude. Des approches de type ratio-ratio présentées dans les chapitres précédents permettent d'évaluer préalablement les principales sources d'émissions sur le site récepteur, afin de sélectionner les traceurs spécifiques des sources majoritaires de HAP. Deuxièmement, les variables d'entrée sont sélectionnées selon les résultats de ces approches qualitatives et de la connaissance du site.

### 1.2.1. Approches qualitatives ratio-ratio

Des approches qualitatives ratio-ratio entre le B(bk)F et le B(ghi)P normalisés par l'IP et le B(a)P ont été appliquées sur les données obtenues lors des campagnes de prélèvements de février 2010 et avril 2011 à Passy. La Figure 61 présente ces deux représentations pour le site de mesure de Passy. En février 2010, l'approche ratio-ratio normalisée par l'IP montre une forte prédominance de la source de combustion de la biomasse car la grande partie des points « échantillons » se trouve localisée autour de ce point source. Quelques points d'hiver tendent vers des valeurs de ratio plus élevés en direction des points sources des émissions industrielles dont celle déterminée dans ces travaux de thèse qu'est l'« Industrie du carbone » (cf Chapitre 3). Cette tendance se retrouve dans les échantillons d'avril prélevés en 2011. L'influence d'une source industrielle sur les concentrations atmosphériques en HAP est confirmée par l'approche ratio-ratio entre B(bk)F et B(ghi)P normalisés par le B(a)P. Les points d'hiver 2010 et de printemps 2011 sont proches du point source « industrie du carbone ». Une légère dérive vers des valeurs plus faibles en B(a)P commence à être visible sur les échantillons d'avril, qui peut être due à une dégradation de ce composé en période de plus forte activité photochimique.



*Figure 61 : Mise en évidence de l'influence de la combustion du bois et de la source « industrie du carbone » par les approches ratio-ratio (a) HAP/IP et (b) HAP/B(a)P. Réf. des points « source » : de la combustion de charbon ([43], [133], [170], [286], [295]), des émissions de cokerie ([162]), de la production d'aluminium ([18]), des émissions d'aciérie ([253], [286]), des émissions véhiculaires ([93], [142]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).*

Les approches qualitatives permettent de confirmer les deux sources principales de HAP sur ce site pendant ces deux périodes de mesures qui sont respectivement, la combustion du bois et l'industrie du carbone (source industrielle).

Avec ces approches, les émissions véhiculaires liées à la proximité de l'autoroute blanche A40 ne sont pas mises en évidence. L'utilisation d'autres ratios dans ces approches permettent d'évaluer cette influence. L'approche ratio-ratio IP et B(ghi)P normalisés par l'EC qui a déjà été utilisée au chapitre précédent (chapitre 3, partie C, §1.1.2.), est représentée sur la Figure 62. Elle montre une variabilité saisonnière de l'influence des différentes sources de PM dont une dérive en direction du point « source » des émissions véhiculaires en tunnel ([93]) des points d'avril. Cette tendance saisonnière vers des valeurs de ratios plus faibles peut s'expliquer par la diminution de l'influence de la combustion du bois, très importante en hiver, et par conséquent, la mise en évidence de l'influence notable des émissions véhiculaires sur ce site. Ce résultat est bien en accord avec l'importance du trafic routier et les résultats des nombreuses études de cette source dans la vallée de l'Arve, comme par exemple dans le cadre du programme de recherche PO.V.A<sup>23</sup>.

L'influence de la source « industrie du carbone » déterminée au chapitre 3, semble aussi être confirmée par ces ratios avec un décalage notable des points « échantillons » d'avril 2011 par rapport à la ligne de mélange entre les points sources « combustion de bois dur et tendre » ([74]) et les émissions véhiculaires en tunnel ([93]). Le point correspondant aux émissions de cokeries ([275]) est plus éloigné mais semble être sur la même ligne de mélange entre les points des émissions véhiculaires et celui correspondant à l'industrie du carbone.

<sup>23</sup> Rapport final du projet Primequal2/Predit « Pollution des Vallées Alpines » disponible le site de transalpair à l'adresse [http://transalpair.eu/POVA/doc/Rapport\\_final\\_POVA.pdf](http://transalpair.eu/POVA/doc/Rapport_final_POVA.pdf)

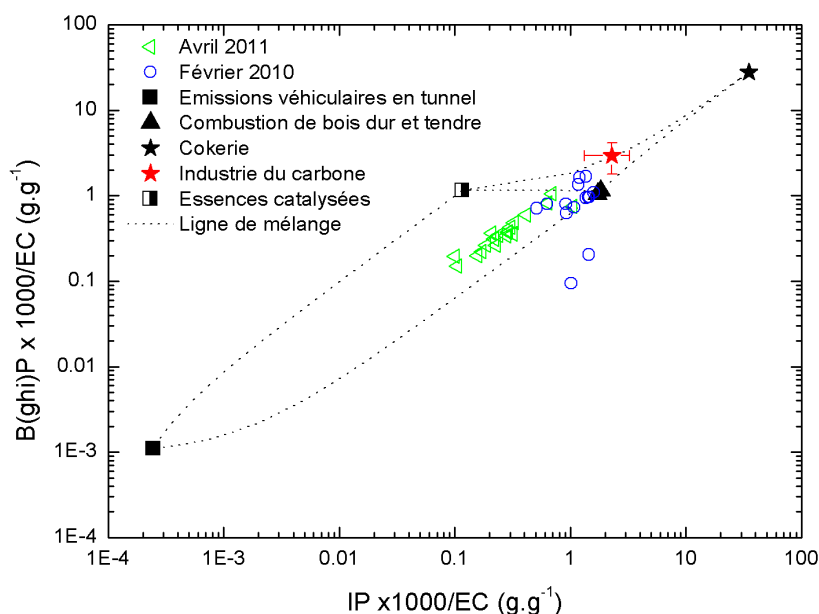


Figure 62 : Mise en évidence de l'influence de la source des émissions « véhiculaires en tunnel » par l'approche ratio-ratio IP et B(ghi)P normalisés par l'EC. *Réf. des points « source » : des émissions de cokerie ([162]), des émissions véhiculaires ([93]), des émissions d'essences catalysées et non catalysées ([206]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).*

### 1.2.2. Variables explicatives et indépendantes

Le modèle de régression est appliqué, dans notre cas, à des prélèvements journaliers de l'aérosol atmosphérique sur lesquels sont quantifiés les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). La variable explicative est alors la somme des concentrations en HAP particuliers. Le benzo(b,k)fluoranthène (B(bk)F), l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP) et le benzo(g,h,i)pérylène (B(ghi)P) ont été choisis comme variables explicatives car ils sont considérés comme majoritairement particuliers et résistants aux processus d'oxydation dans l'atmosphère. De plus, pour les échantillons de 2010 et de 2011, la somme de ces 3 HAP représentent de 70% à 85% de la somme totale des HAP particuliers. Ils permettent donc de représenter correctement l'évolution générale des concentrations en HAP particuliers dans l'air ambiant et de diminuer les potentiels artefacts de prélèvements de cette famille de composés. La variable explicative correspondante à la somme des concentrations de ces 3 HAP particuliers est notée [3HAP] dans l'équation de régression.

Au vu des résultats des approches qualitatives précédentes et des réflexions sur la localisation du site, les sources d'émissions de HAP à prendre en compte sont au nombre de trois : la combustion du bois, les émissions véhiculaires et les émissions industrielles spécifiques à l'industrie du carbone. Cette industrie a largement été caractérisée dans le chapitre précédent (cf Chapitre 3). Cette caractérisation a conduit à proposer des composés de type hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) comme des traceurs moléculaires spécifiques pour cette source. Plus exactement, le composé HAPS majoritaire sous forme particulière : le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)), est un bon candidat comme marqueur de ce type d'émission. Ce composé sélectionné comme molécule

« traceur de source » des émissions industrielles sur le site de Passy est introduit comme variable indépendante dans le modèle de régression.

Pour les émissions des sources de combustion du bois et les émissions véhiculaires directes, les traceurs moléculaires classiquement utilisés dans la littérature sont respectivement le lévoglucosan et les hopanes ([74], [220]). Les hopanes sélectionnés sont les composés majoritaires dans les émissions véhiculaires directes ([93]) c'est-à-dire le  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Norhopane (HP3) et le  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Hopane (HP4). Ces composés traceurs spécifiques sont introduits sous la forme d'une somme de concentrations dans le modèle comme variables indépendantes.

La dynamique des masses d'air en vallées alpines joue un rôle important dans les concentrations des polluants atmosphériques car elles sont sujettes à des phénomènes d'inversion thermique fréquents en période hivernale. L'utilisation d'une variable représentant cette dynamique permet de mieux contraindre le modèle de régression. La variable choisie pour évaluer la stabilité atmosphérique dans ces travaux est le gradient thermique vertical. Dans la suite de ce chapitre sont présentés le calcul de cette variable et la mise en évidence de son efficacité à évaluer la stratification thermique de la couche d'inversion (Partie A, §2).

### 1.2.3. Normalisation de la matrice des variables d'entrée

En raison de la diversité des variables et donc des unités utilisées dans la matrice des données d'entrée, une étape de normalisation a été introduite dans la méthodologie de calcul de la régression non-linéaire. Cette normalisation est dite « réduite-centrée » permettant une harmonisation d'échelle de la matrice. Cette normalisation s'exprime simplement sous la forme :

$$X_{i,norm} = \frac{(X_i - \bar{X})}{\sigma}$$

où  $X_i$  représente la  $i$ ème valeur de la variable indépendante  $X$ ,  $\bar{X}$  et  $\sigma$  la moyenne et l'écart type calculés sur la série de valeur introduite dans le modèle.

Cette transformation d'origine présente alors trois propriétés qui sont : (1) la moyenne de chaque variable d'entrée est nulle, (2) la variance est égale à 1 et (3) l'échelle transformée a comme unité de mesure l'écart-type lui-même. L'avantage est que toutes les variables d'entrée ont potentiellement le même poids dans l'équation de régression car chaque variable est exprimée en unités d'écart-type. La transformation « réduite-centrée » est couramment utilisée comme mise en forme des données d'entrée dans les analyses statistiques comme les analyses en composantes principales (ACP). Cette méthodologie est appliquée ici aux données d'entrée de la régression.

### 1.3. Calculs des contributions des sources de HAP

Le calcul des contributions des sources de HAP est réalisé une fois le modèle optimisé avec les paramètres de la régression  $a_k$ ,  $a_l$ ,  $a_i$  déterminés. Il suppose d'avoir identifié l'ensemble des sources principales de HAP. La concentration en HAP observée [ $3HAP$ ] sur le site de mesure peut alors être décomposée en une somme de concentrations de HAP

provenant uniquement de chacune des sources : de la combustion du bois, du trafic et de l'industrie. Cette hypothèse peut être formulée par l'équation suivante :

$$[3HAP] = [HAP]_{bois}^* + [HAP]_{trafic}^* + [HAP]_{ind}^*$$

avec  $[HAP]_{bois}^*$ ,  $[HAP]_{trafic}^*$  et  $[HAP]_{ind}^*$  étant définies comme étant les concentrations en HAP uniquement dues à la source de la combustion du bois, du trafic et de l'industrie respectivement.

La présence d'un potentiel fond atmosphérique des concentrations en HAP (noté  $[HAP]_{fond}$ ) permet de calculer ces concentrations comme suit :

$$[HAP]_{bois}^* = [HAP]_{bois} - [HAP]_{fond}$$

$$[HAP]_{trafic}^* = [HAP]_{trafic} - [HAP]_{fond}$$

$$[HAP]_{ind}^* = [HAP]_{ind} - [HAP]_{fond}$$

Donc l'équation de la variable  $[3HAP]$  peut se développer sous la forme :

$$[3HAP] = [HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3 \cdot [HAP]_{fond}$$

Les concentrations en HAP uniquement liées aux différentes sources sont calculées à partir de l'équation de régression optimisée. La concentration en HAP, qui provient uniquement d'une source est définie comme étant la concentration reconstruite par le modèle lorsque seule cette source est émettrice. Dans le modèle, les sources sont représentées par leur traceur moléculaire spécifique (lévoglucosan, hopanes, BNT(2,1)). De ce fait, la concentration en HAP imputée à une seule source peut être calculée en plaçant les concentrations des traceurs moléculaires (variables indépendantes) des autres sources à zéro. En raison du changement d'origine, l'équivalence mathématique de placer les concentrations des différents traceurs à zéro (source inexistante) correspond à attribuer une concentration  $C_{traceur} = -\left(\frac{\bar{X}}{\sigma}\right)$  pour chaque source qui doit être annulée. Les concentrations qui proviennent du fond atmosphérique  $[HAP]_{fond}$  sont estimées en définissant l'ensemble des sources émettrices (donc des traceurs de sources) à zéro et en gardant uniquement ce qui est reconstruit par le modèle à l'aide de la variable indépendante  $G$  (gradient thermique vertical).

Les pourcentages des contributions de chaque source d'émission sont alors calculés suivant les équations ci-dessous :

$$[\%HAP]_{bois} = \frac{[HAP]_{bois}^*}{[3HAP]} \cdot 100$$

$$[\%HAP]_{trafic} = \frac{[HAP]_{trafic}^*}{[3HAP]} \cdot 100$$

$$[\%HAP]_{ind} = \frac{[HAP]_{ind}^*}{[3HAP]} \cdot 100$$

#### 1.4. Calculs des incertitudes du modèle

La méthodologie utilisée pour le calcul des incertitudes sur les contributions de source est similaire à celle décrite en détail par Dietrich et al. (1991) ([63]) pour le calcul d'une fonction  $f$  à  $n$  variables. Dans notre cas la fonction  $f$  est représentée par l'équation de régression non-linéaire reliant les variables explicatives aux variables indépendantes. Les incertitudes associées à l'estimation des contributions de chaque source d'émission  $r$  sont définies par l'équation suivante :

$$(U_{[\%HAP]_r})^2 = \sum_{i=1}^{i=n} \left( \frac{\partial [\%HAP]_r}{\partial [HAP]_i^*} \right)^2 ([HAP]_i^* - \overline{[HAP]_i})^2 + 2 \sum_{p=1}^{p=n} \sum_{q \neq p} \left( \frac{\partial [\%HAP]_r}{\partial [HAP]_p^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_r}{\partial [HAP]_q^*} \right) ([HAP]_p^* - \overline{[HAP]_p}) ([HAP]_q^* - \overline{[HAP]_q})$$

avec  $r$  qui représente chaque source d'émission,  $n$  le nombre de variables indépendantes introduites dans l'équation de la régression linéaire et  $\overline{[HAP]_i}$  la valeur moyenne des concentrations en HAP attribuée par le modèle à chaque variable indépendante.

Dans notre cas, les variables indépendantes sont au nombre de 4 dont les 3 concentrations des traceurs spécifiques et la valeur du gradient thermique. Les dérivées partielles de la contribution de la source industrielle en fonction des différentes variables sont exprimées ci-dessous :

$$\frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{bois}^*} = \frac{([HAP]_{fond} - [HAP]_{ind})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} = \frac{([HAP]_{fond} - [HAP]_{ind})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{ind}^*} = \frac{([HAP]_{trafic} + [HAP]_{bois} - 2.[HAP]_{fond})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{fond}^*} = \frac{(2.[HAP]_{ind} - [HAP]_{bois} - [HAP]_{bois})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

Des équations similaires sont obtenues pour les dérivées partielles des contributions du trafic et de la combustion du bois. Le détail du calcul de l'équation d'incertitude et les dérivées partielles selon les deux autres sources d'émissions de HAP sont résumés en ANNEXE 7 de ce travail.



## 2. Caractérisation de la couche limite atmosphérique (CLA)

### 2.1. Températures potentielles

L'atmosphère est stratifiée thermiquement en raison de l'existence de couches de températures différentes. Les températures absolues mesurées en altitude vont alors dépendre de plusieurs paramètres dont la pression atmosphérique de la masse d'air qui varie en fonction de cette même altitude pour chaque point de mesure. Il apparaît alors difficile de comparer des données de températures de différents volumes d'air à différentes altitudes. Afin de pouvoir les comparer, il est nécessaire de définir un référentiel constant qui caractérisera les masses d'air quelles que soient leurs altitudes.

En météorologie, le calcul d'une température dite « potentielle » permet de classer les différentes couches atmosphériques selon leur gradient de température indépendamment de l'altitude ([278]). La température potentielle est la température qu'atteindrait un volume infinitésimal d'air insaturé à une altitude  $z$  au-dessus du sol et à une température  $T$ , si on le ramenait au niveau de la mer à la pression standard de 1023,15 hPa. Cette transformation est supposée comme étant adiabatique (pas d'échange de chaleur entre le volume d'air et l'atmosphère l'environnant) et réversible (retour à l'état initiale possible en conservant ses propriétés de pression et température). La température potentielle est définie par la relation suivante :

$$\Theta = T(z) * \left( \frac{P_0}{P(z)} \right)^{\frac{R}{C_p}}$$

où  $T(z)$  et  $P(z)$  représentent la température absolue et la pression atmosphérique à l'altitude  $z$ ,  $P_0$  correspond à la pression atmosphérique au niveau du sol,  $R$  et  $C_p$  sont respectivement la constante des gaz parfaits et la capacité calorifique massique de l'air.

Les appareils de mesure installés le long des pentes ne permettent pas la mesure de pression  $P(z)$  aux différentes altitudes. Il a été nécessaire d'estimer cette grandeur physique par une approximation en utilisant la formule du nivellement barométrique ([276]) qui s'exprime sous la forme :

$$P(z) = P_{moy} \cdot \left( 1 - \frac{a \cdot \Delta h}{T_{moy}} \right)^{\frac{M \cdot g}{R \cdot a}}$$

avec  $P_{moy}$  et  $T_{moy}$  les températures et pressions moyennes relevées à l'altitude du site de prélèvement.  $M$ ,  $g$  et  $R$  les différentes constantes respectives correspondant à la masse molaire moyenne des gaz de l'atmosphère (0,02896 kg.mol<sup>-1</sup>), l'accélération de la pesanteur et la constante des gaz parfaits. Le paramètre  $a$  correspond au gradient thermique sans correction de la température potentielle mesurée par les différents appareils.

Cette mesure de température potentielle a été utilisée lors de ces travaux afin de définir la stratification thermique de la couche limite atmosphérique. A l'aide de ces données il est possible d'évaluer la stabilité de la CLA en calculant un gradient thermique vertical.

## 2.2. Gradient thermique vertical

Le gradient vertical des températures potentielles (« Altitudinal Lapse Rate Temperature » en anglais) permet d'estimer l'écart par rapport à l'adiabatique du gradient de température absolue. Il permet ainsi d'accéder à l'état thermique de la couche atmosphérique considérée.

- $\frac{\partial \theta}{\partial z} < 0$  : La surface du sol est alors plus chaude que l'air environnant ce qui va le réchauffer et favoriser les montées en altitudes (ascendances). Les perturbations dans la couche atmosphérique sont d'origine convective. L'état thermique de la CLA est défini comme instable favorisant la dispersion des masses d'air.
- $\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0$  : La couche atmosphérique est neutre, le profil thermique est identique au profil thermique adiabatique, il n'y a donc pas de phénomène de convection, les mouvements dans la couche atmosphérique sont uniquement des perturbations mécaniques.
- $\frac{\partial \theta}{\partial z} > 0$  : Les masses d'air les plus chaudes se situent en altitude, bloquant toutes les élévations des masses vers des altitudes plus importantes. Les mouvements convectifs sont descendants et de faibles intensités vers la surface du sol. L'état thermique de la CLA est considéré comme stable, propice à l'accumulation des masses d'air en fond de vallée.

Dans le cas des prélèvements effectués sur le site d'étude au coeur de la ville de Passy en février 2010 et avril 2011, l'instrumentation des transects de températures le long des pentes à l'aide de i-button n'avait pas encore été réalisée. Les gradients thermiques verticaux ont été calculés à l'aide des mesures de températures au niveau de la station fixe d'Air Rhône-Alpes à Passy à 696 m et les données de températures au Mont d'Arbois à 1833 m d'altitude. Les deux points de mesure, dans ce cas, se trouvent espacés horizontalement d'environ 10 km dans la direction sud-ouest donc quasiment perpendiculaires à l'orientation de la vallée de l'Arve au niveau de Passy. La figure 63 représente les évolutions temporelles des concentrations en HAP mesurées sur le site de Passy en février 2010 et avril 2011 en lien avec les dynamiques des gradients thermiques calculés. Lors des deux campagnes de mesures de 2 semaines chacune environ, les 3 types de conditions aérologiques (état thermique de la CLA) décrites précédemment ont été rencontrés.

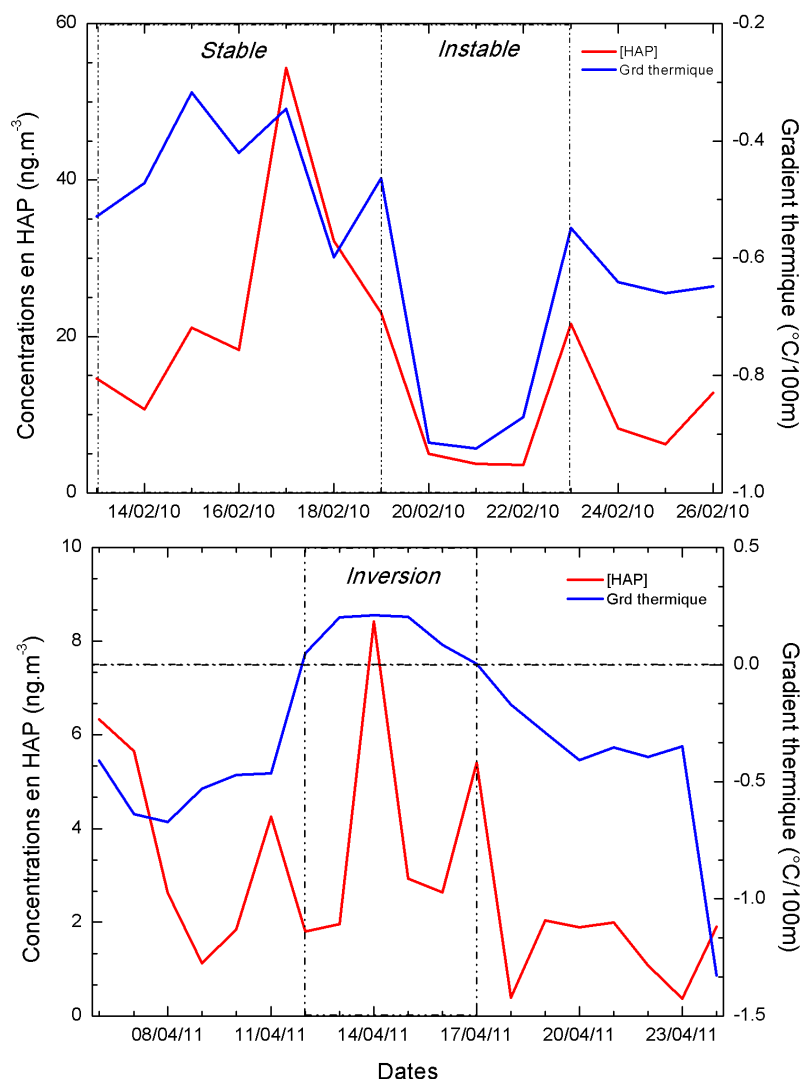


Figure 63 : Evolutions temporelles des concentrations en HAP en lien avec les gradients thermiques verticaux à Passy en février 2010 et avril 2011.

Lors de la campagne de prélèvement en hiver 2010, un état thermique stable, c'est-à-dire un gradient thermique vertical compris entre  $-0,6^{\circ}\text{C}/100\text{m}$  et  $0^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ , est constaté entre le 14 et le 18 février 2010, conduisant à une augmentation des concentrations en HAP particulières mesurées à Passy. A partir du 20 février, une instabilité de la couche atmosphérique (gradient thermique proche de  $-1^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ ) s'installe et s'accompagne rapidement d'une diminution des concentrations pendant quelques jours. Une période d'inversion, du 15 avril 2011 au 17 avril 2011, avec un gradient thermique positif est remarquée lors de la campagne de mesures effectuée en avril 2011. Durant cette période, les concentrations tendent à augmenter en raison de l'accumulation des masses d'air bloquées sous l'inversion thermique. Les jours de diminution des concentrations en HAP malgré la présence de l'inversion peuvent s'expliquer en émettant l'hypothèse de précipitations sur le site de Passy. Malheureusement, cette hypothèse ne peut être confirmée à cause du manque d'informations sur les événements météorologiques réellement présents ces jours là.

Malgré les quelques différences notées, l'utilisation d'un gradient thermique vertical comme variable indicatrice de la stabilité atmosphérique est en première approximation concluante à défaut de ne pouvoir estimer la limite d'inversion thermique par d'autres moyens plus précis comme des mesures de type lidars.

Dans la suite de ces travaux, des transects de température le long des pentes ont été installés sur les différents sites d'étude de Passy, La Léchère et Lanslebourg et permettront une application plus précise de ces gradients thermiques verticaux.

### 3. Estimation saisonnière des sources de HAP par le modèle MRNL à Passy

Dans ce paragraphe sont présentés les résultats obtenus pour Passy lors des deux campagnes de prélèvement de 2010 et 2011. L'impact sur les résultats de régression du modèle de la prise en compte ou non de l'ensemble des sources émettrices de HAP est évalué. Plus exactement, l'influence de la source industrielle représentée par le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) est discutée par rapport à la qualité de modélisation. Cela a permis de valider la robustesse du modèle lorsque l'on introduit toutes les sources majoritaires de HAP dans les variables d'entrée de la régression.

#### 3.1. Influence de la source industrielle à Passy

##### 3.1.1. Sans prise en compte de la source industrielle

Dans un premier temps, le modèle de régression non-linéaire a été appliqué sur les données de concentration à Passy en février 2010 et avril 2011 sans prendre en compte la source industrielle. Les variables d'entrée définies sont alors la somme des concentrations des deux hopanes majoritaires (HP3 et HP4) pour les émissions véhiculaires et la concentration en lévoglucosan pour les émissions de la combustion du bois. Lors des deux campagnes, les concentrations en hopanes quantifiées variaient entre 0,17 - 1,65 ng.m<sup>-3</sup> en février 2010 et 0,13 - 2,31 ng.m<sup>-3</sup> en avril 2011 ([184]). Les concentrations des traceurs véhiculaires sont équivalentes sur ces deux périodes. A l'inverse, une saisonnalité plus importante est notée pour les concentrations en lévoglucosan situées dans des gammes de concentration de 10 à 422 ng.m<sup>-3</sup> en avril 2011 et de 595 à 6700 ng.m<sup>-3</sup> en période hivernale lors de la campagne de février 2010. Les concentrations en HAP ont aussi une variation saisonnière importante de 4 à 54 ng.m<sup>-3</sup> en hiver 2010 et de 0,4 à 8,4 ng.m<sup>-3</sup> au printemps 2011 ce qui reflète la grande variabilité du taux d'émission de ces composés et de l'état de la dispersion des masses d'air entre ces deux saisons. La Figure 64 montre les résultats des régressions non-linéaires entre les concentrations de HAP et les variables d'entrée du modèle sans prise en compte de la source industrielle. Les coefficients de corrélation obtenus entre les concentrations de HAP mesurées et celles modélisées sont respectivement de R<sup>2</sup>=0,83 pour février 2010 et R<sup>2</sup>=0,86 pour avril 2011. Ces résultats ne sont pas convaincants quant à la meilleure solution pour ce modèle de régression. En effet, les résidus de l'équation montrent que les concentrations en HAP de certains échantillons des deux campagnes de mesures, sont mal reconstruites par les équations de régression optimisées. Ces jours correspondent, la plupart du temps, à des jours de fortes concentrations en HAP comme les pics du 17 et du 23 février en hiver 2010 et celui du 11 avril au printemps 2011. La mauvaise reconstruction de ces jours précis indique que les variables indépendantes utilisées dans le modèle ne permettent pas d'expliquer entièrement la dynamique de la variable explicative lors des deux campagnes de mesures. Ceci peut indiquer que les deux seules sources prises en compte dans cette première approche (source de la combustion du bois et des émissions véhiculaires) ne peuvent pas, à elles seules expliquer la totalité des concentrations d'HAP sur le site. Comme il a déjà été démontré précédemment par les approches qualitatives, une source d'émission de HAP d'origine industrielle est présente sur le site de Passy et contribue

aux taux de HAP mesurés. Il apparaît nécessaire d'introduire une variable indépendante représentative de cette source supplémentaire, qui influence de manière significative les niveaux de pollution en HAP.

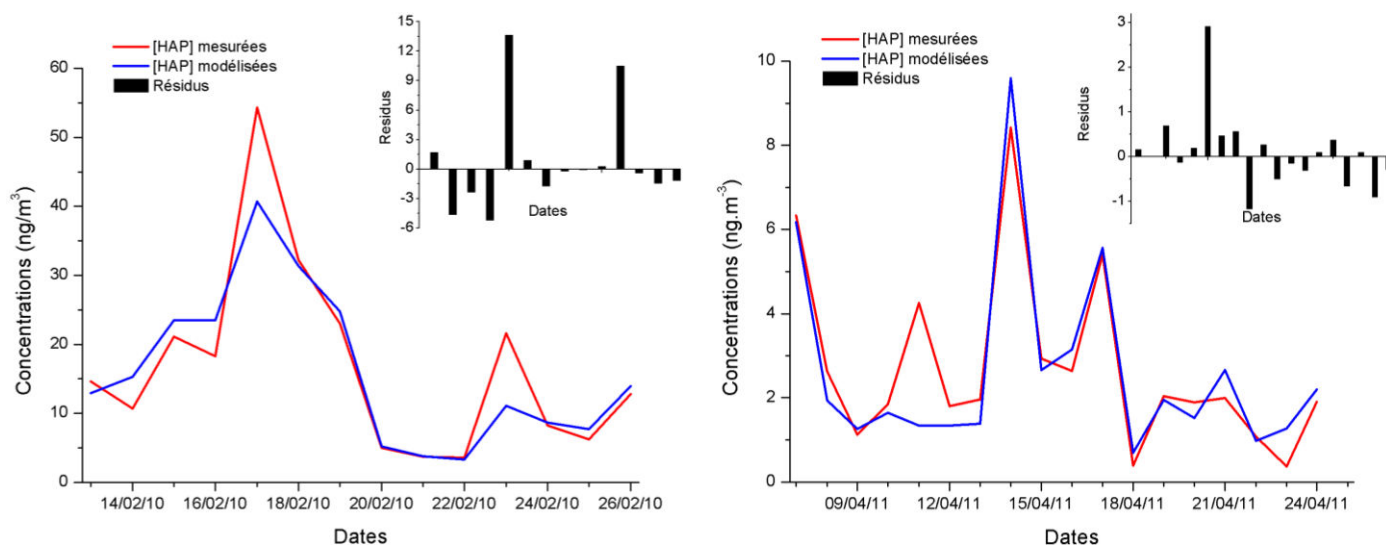


Figure 64 : Concentrations en HAP mesurées/modélisées et les résidus de l'équation de régression en février 2010 et avril 2011 sans prise en compte de la source industrielle.

### 3.1.2. Avec prise en compte de la source industrielle

Grâce aux approches qualitatives, une source industrielle émettrice de HAP a été mise en évidence. Cette source est visiblement très similaire à l'activité industrielle présente sur le site de Chedde (« industrie du carbone ») et peut être tracée par les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés dont le BNT(2,1) en est le principal représentant en phase particulaire. Le BNT(2,1) est détecté et quantifié sur le site de Passy pendant les deux campagnes de mesures. Les concentrations mesurées vont de 0,1 à 3,4 ng.m<sup>-3</sup> en 2010 et de 0,1 à 2,1 ng.m<sup>-3</sup> en 2011. La présence de ce traceur spécifique confirme l'influence potentielle de cette source sur les niveaux de HAP mesurés.

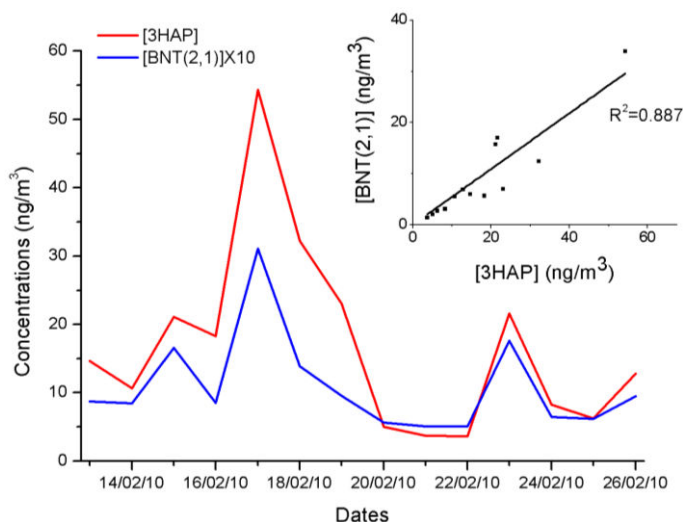
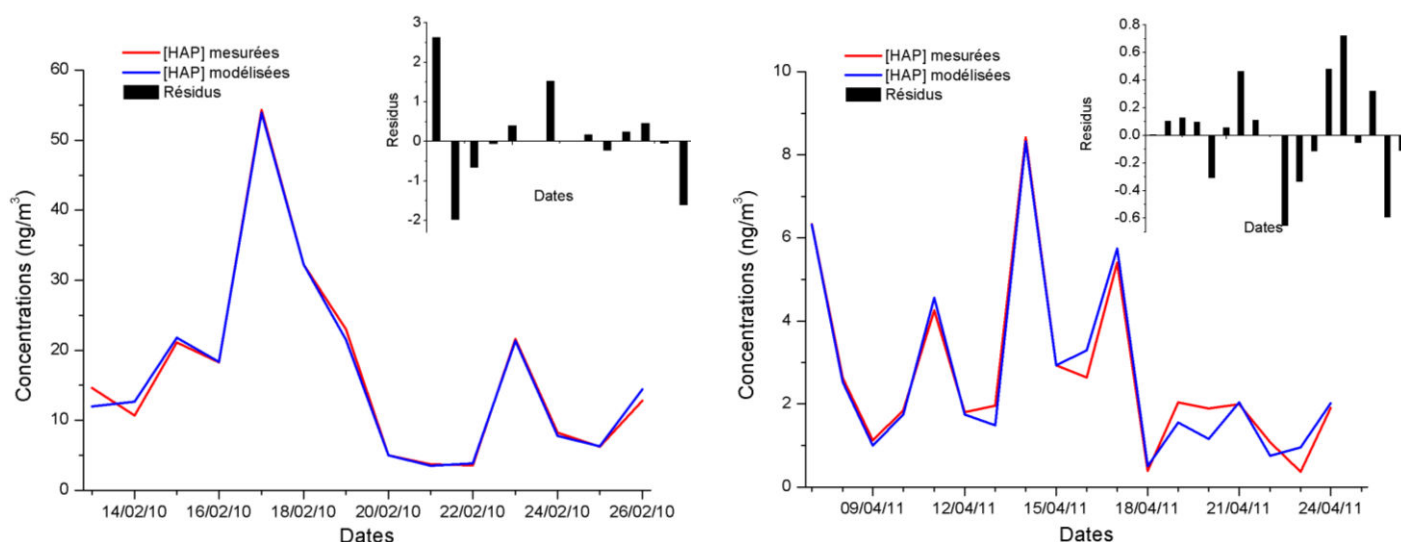


Figure 65 : Corrélation entre la variable explicative (somme des 3 HAP particuliers) et les concentrations en BNT(2,1) mesurées à Passy en février 2010.

Une bonne corrélation ( $R^2=0,89$ ) est constatée entre les concentrations journalières en HAP et les concentrations de BNT(2,1) à Passy en février 2010 (*Figure 65*). Cette corrélation permet de constater également que les jours où les concentrations en BNT(2,1) sont les plus élevées, correspondent aux journées du 17 et 23 février pour lesquelles une mauvaise reconstruction du modèle, a été précédemment mise en évidence (*Figure 64*). Une évolution temporelle du même ordre est observée pour les échantillons d'avril 2011, avec un coefficient de corrélation de  $R^2=0,84$  entre les HAP et le BNT(2,1). Le pic du 11 avril 2011 en HAP correspond lui aussi à un pic de ce traceur industriel. Ainsi, l'introduction dans le modèle d'une source industrielle émettrice de HAP par le biais de ce traceur s'avère pertinent afin de mieux contraindre l'équation de régression pour une meilleure la dynamique des HAP sur ce site d'étude.



*Figure 66 : Concentrations en HAP mesurées/modélisées et les résidus de l'équation de régression en février 2010 et avril 2011 avec prise en compte de la source industrielle.*

Les résultats présentés sur la figure 66 confirment les meilleures corrélations obtenues en introduisant une source industrielle émettrice de HAP dans le modèle de régression. Des coefficients  $R^2$  de l'ordre de  $R^2=0,99$  en février 2010 et de  $R^2=0,97$  en avril 2011 sont ainsi atteints. Les différents pics de concentration en HAP sont correctement modélisés à l'aide de ces 3 traceurs de sources et du gradient thermique vertical. Ces très bons résultats montrent que l'essentiel des sources en HAP est déterminé et permet de suivre correctement la dynamique de ces composés dans l'atmosphère ambiante du site de Passy.

### 3.2. Les contributions des sources émettrices de HAP

La méthodologie de calcul des contributions à partir de l'équation de régression optimisée présentée précédemment (§1.3) a été appliquée pour chaque source : de la combustion du bois, du trafic et de la source « industrie du carbone ». Les différents résultats obtenus pour les deux campagnes de mesures, en février 2010 et avril 2011 sont présentés dans la figure 67. Les incertitudes, pour chaque jour des campagnes, ont été calculées et sont matérialisées par les barres d'erreur. Les lignes rouges sur chaque graphique de source représentent les concentrations des traceurs correspondants, à savoir le lévoglucosan pour la

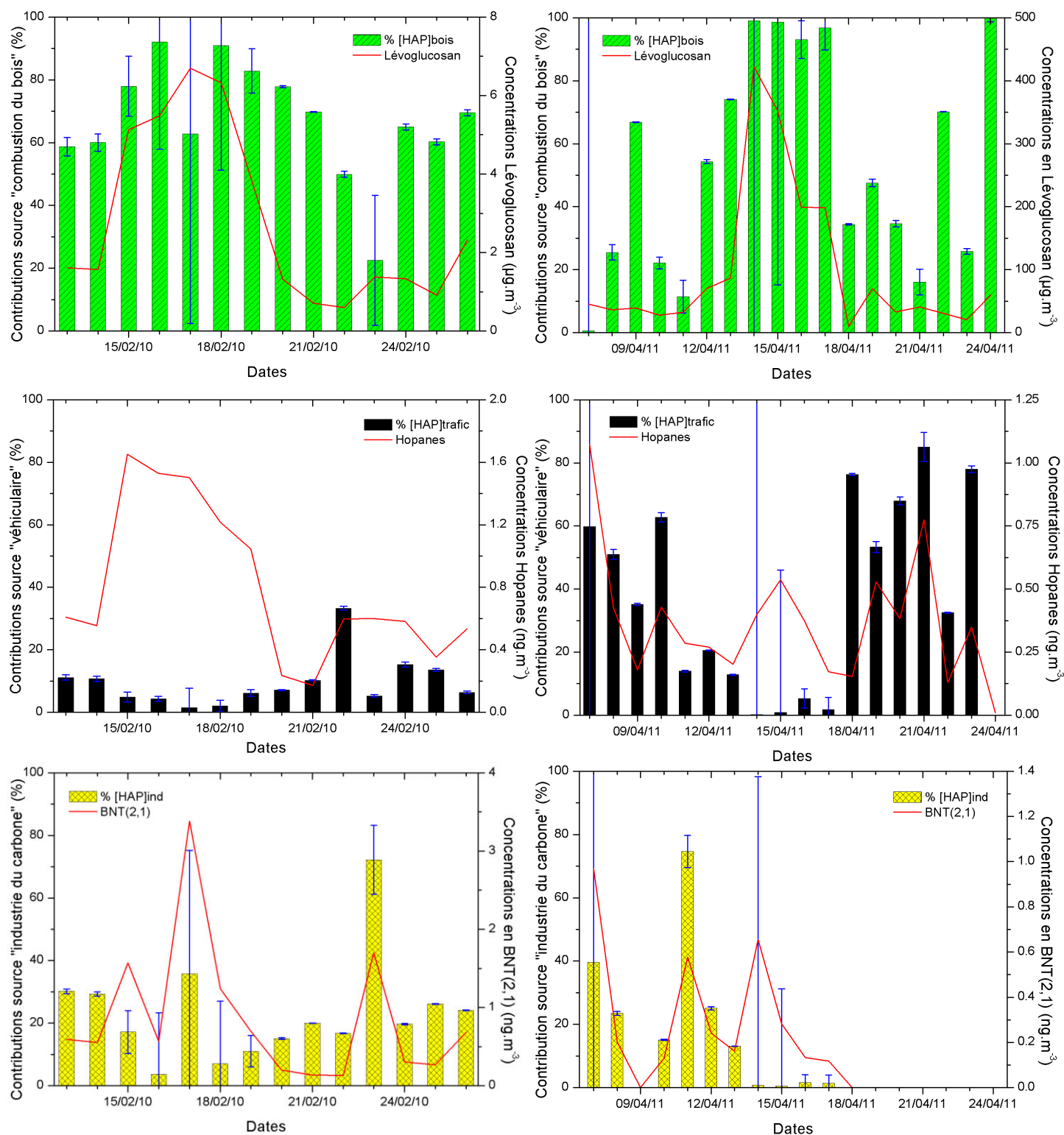
combustion du bois, les hopanes pour les émissions véhiculaires et le BNT(2,1) pour la source « industrie du carbone ».

Lors des deux campagnes 2010 et 2011, la combustion du bois constitue la source majoritaire d'émission de HAP avec une contribution moyenne de 67% en février et 54% en avril. La forte pression de la source de combustion du bois sur les taux de particules avait déjà été mise en évidence sur le site de Passy lors de travaux antérieurs ([184]). Une contribution moyenne de 58% des émissions de  $PM_{10}$  avait été calculée par des approches de type modèle récepteur (CMB). Cet impact important de la combustion du bois sur les particules est visiblement aussi confirmé pour les composés HAP particuliers. Les contributions du trafic routier et de la source « industrie du carbone » sur les concentrations de HAP connaissent des variabilités saisonnières plus importantes. En février 2010, les contributions moyennes du trafic et de l'industrie étaient respectivement de 10% et 24%. Ces contributions sont estimées à 35% pour le trafic et à 11% pour l'industrie en avril 2011. Cette importante variabilité saisonnière pour la source industrielle peut s'expliquer par la variation d'activité de production au sein de l'industrie entre les deux saisons. Effectivement, le BNT(2,1) n'est pas détecté sur la totalité des échantillons de la campagne de printemps 2011. Ce composé n'est plus visible sur les échantillons à partir du 18 avril 2011 (figure 67). Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer cette disparition du traceur. L'hypothèse d'un arrêt temporaire de la production est envisageable. De plus ce composé est émis par une source ponctuelle localisée et dont l'impact sur le site dépend également du déplacement des masses d'air (orientation du vent) par rapport aux deux autres sources qui sont plus diffuses. Mais ces hypothèses ne peuvent être vérifiées en raison du manque d'informations en notre possession, sur le planning de fonctionnement de l'usine et les conditions aérologiques présentes lors des prélèvements.

Les dynamiques des concentrations de chaque traceur (courbes rouges) représentées sur la figure 67 sont proches de celles des contributions estimées par le modèle de régression. Les contributions des sources de combustion du bois et de l'industrie suivent grossièrement les évolutions temporelles des concentrations de leur traceur spécifique : le lévoglucosan et le BNT(2,1) respectivement. Une moins bonne corrélation est observée entre les dynamiques journalières des contributions du trafic et les hopanes, particulièrement pour les échantillons de février 2010. Cette mauvaise corrélation peut refléter un problème de mauvaise traçabilité de ces composés par rapport à la source des émissions « véhiculaire », sachant que ces composés sont en concentrations significatives dans les émissions diffuses de l'activité industrielle tracée par le BNT(2,1) (cf chapitre 3, partie B, §2.3.3.). Un facteur de confusion est donc envisageable lors de l'utilisation de ces composés comme traceurs univoques des émissions véhiculaires.

Les pics de fortes concentrations en HAP discutés dans le paragraphe 3.1 sont alors clairement élucidés à l'aide de ce type de méthodologie. Les pics du 17 et du 23 février 2010 se déroulent pendant une forte pression de la source de combustion du bois et sont provoqués par une augmentation de la contribution de l'industrie qui atteint un maximum de 72% des concentrations de HAP le 23 février 2010. En avril 2011, les concentrations en HAP sont fortement influencées par une période de forte contribution de la source de combustion du bois entre le 12 et le 18 avril 2011. Sur la fin de la campagne, la source industrielle semble ne pas être en cause dans les émissions de HAP avec une contribution quasi nulle à partir du 14 avril.

## Chapitre 4 : Modèle de régression non-linéaire pour l'estimation des sources de HAP en vallées alpines



*Figure 67 : Contributions relatives des différentes sources de HAP calculées par le modèle MRN à Passy en février 2010 (à gauche) et avril 2011 (à droite). En ligne rouge les concentrations de chaque traceur par rapport à la source correspondante.*



## C. Applications aux atmosphères des vallées Alpines

Le paragraphe précédent a permis de mettre en place une méthodologie de régression non-linéaire des émissions de HAP sur un site de fond de vallée. Il a pu être démontré l'efficacité de ce modèle mathématique à déconvoluer l'influence des différentes sources à l'aide de traceurs spécifiques choisis et de données météorologiques. Afin d'évaluer la robustesse de cette approche et dans un but d'étendre son application à différents types d'atmosphère alpine, cette méthodologie a été appliquée sur des échantillons prélevés sur plusieurs sites dans la vallée de l'Arve, de la Tarentaise et de la Maurienne.

Des échantillons ont été simultanément collectés dans la vallée de l'Arve (sites Air Rhône-Alpes de Passy et du Fayet) et dans la vallée de Tarentaise (site Air Rhône-Alpes de La Léchère) entre janvier 2013 et mars 2013. Ces prélèvements entrent dans le cadre du projet CATOSI (Caractérisation de Traceurs Organiques de Sources industrielles, Arc Environnement Région Rhône Alpes) qui s'est déroulé à la même période. Le site de proximité routière du Fayet dans la vallée de l'Arve a été sélectionné pour évaluer l'influence de la proximité d'une source sur les résultats du modèle de régression en les comparant à ceux du site « rural exposé » de Passy. Ce site est rattaché au programme d'étude de l'impact du salage des routes en Rhône-Alpes conduit par l'AASQA Air Rhône-Alpes. Le dernier site expertisé se situe dans la vallée de la Maurienne au sein du village de Lanslebourg. Ce site constitue l'un des projets d'étude de l'impact du chauffage au bois à l'échelle locale avec un suivi continu des teneurs en carbone suie et une caractérisation chimique saisonnière de l'aérosol atmosphérique particulaire. Les échantillons sélectionnés pour appliquer le modèle sont ceux prélevés lors de la campagne hivernale pour pouvoir effectuer une comparaison avec les autres vallées alpines.

### 1. Descriptions des sites d'étude en vallées alpines

Les sites d'étude retenus ont été caractérisés d'une part par la spéciation chimique des particules. Cette spéciation a pour objectif l'identification de traceurs spécifiques de sources mais aussi la réalisation d'une analyse qualitative de l'influence de ces sources sur les concentrations en HAP. D'autre part, les sites ont également fait l'objet de la caractérisation des dynamiques atmosphériques vis-à-vis du gradient thermique vertical, déterminé lors des campagnes de prélèvements afin de valider son utilisation comme variable indépendante dans le modèle de régression.

#### 1.1. Spéciation chimique des sites d'étude

##### 1.1.1. Sites « ruraux exposés » : Passy et La Léchère

La caractérisation chimique fine a été réalisée pour les particules collectées sur les sites de Passy et de La Léchère entre janvier et mars 2013. Sur la Figure 68 sont représentées la composition globale moyenne et la spéciation des espèces chimiques constituant la fraction organique (OM) en concentration relative. Le facteur de conversion OM/OC utilisé dans cette étude, qui permet d'accéder à la matière organique à partir de la mesure du carbone organique, est de 1,78. Cette valeur a été retenue en raison de son utilisation dans des travaux antérieurs sur ce type de site de fond de vallée en période hivernale ([184]), ce qui permet une comparaison plus aisée entre les différents projets d'étude. L'utilisation d'un appareil de mesure de la concentration en particules fines  $PM_{10}$  (TEOM-FDMS) a permis d'estimer la

masse identifiée des PM par la caractérisation chimique globale. Une part importante de la masse reste non identifiée. Cette part représente respectivement 27% et 28% de la masse totale des PM à Passy et à La Léchère durant la période de mesures. Ces pourcentages sont particulièrement élevés pour des prélèvements effectués en période hivernale pour lesquels classiquement, le bilan de masse est quasiment complété. Des valeurs similaires ont déjà été rencontrées dans la littérature sur des sites en France ([185]) ou en Suisse ([105]) à la même période. Ces fractions non identifiées peuvent s'expliquer par plusieurs facteurs : un ratio OM/OC trop faible ou une surestimation de la masse des particules mesurée par les appareils TEOM-FDMS. Ces facteurs ne sont, à l'heure actuelle, pas encore confirmés et restent uniquement hypothétiques.

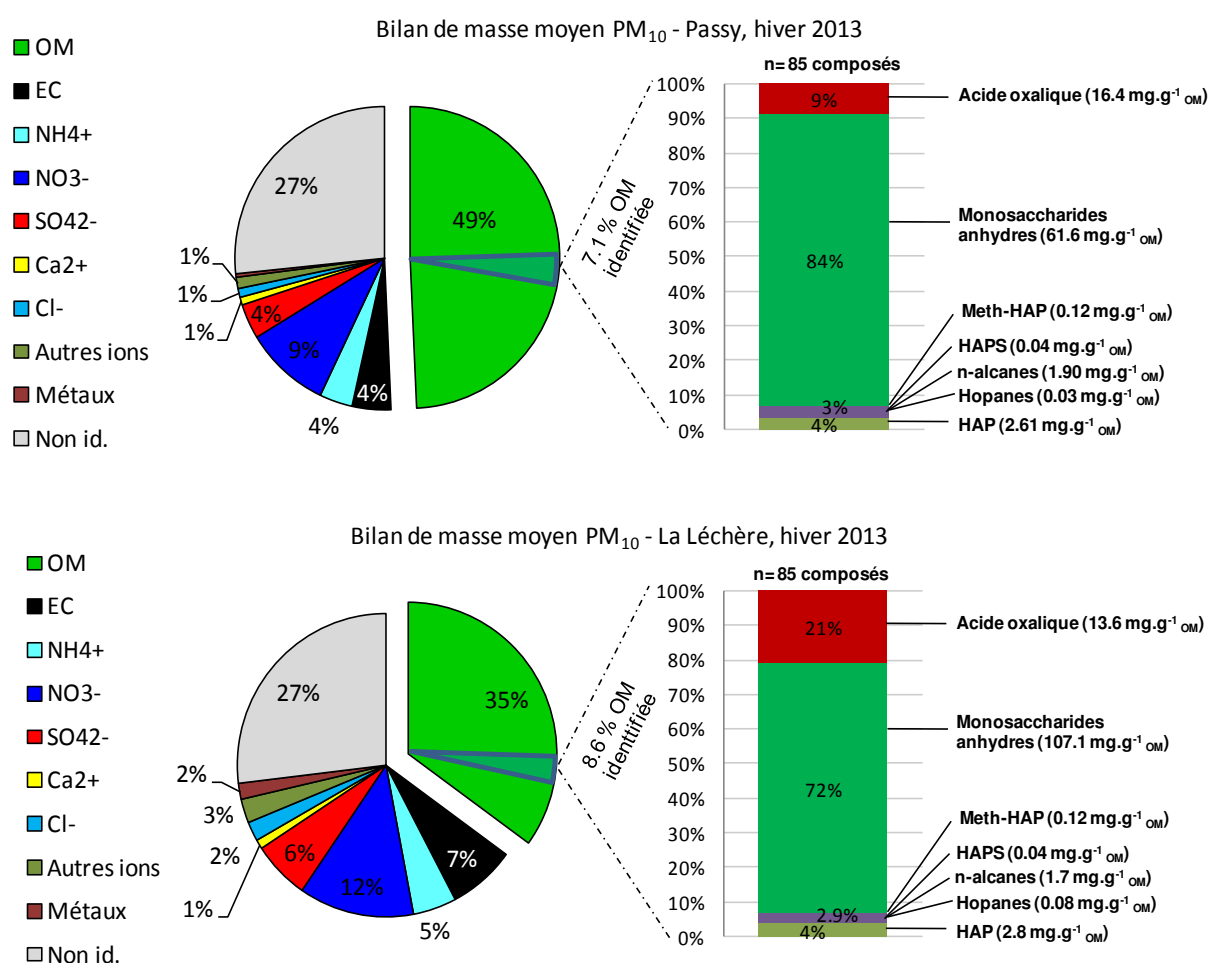


Figure 68 : Bilans de masse moyens de la composition chimique globale et de la spéciation organique des particules collectées sur le site de Passy et de La Léchère en hiver 2013.

La matière organique est la fraction majoritaire dans l'aérosol moyen des deux vallées de l'Arve et de la Tarentaise. Cette fraction représente respectivement 34% à La Léchère et atteint quasiment 50% sur le site de Passy. La fraction ionique principalement composée de nitrates, sulfates et d'ammonium constitue la seconde fraction majoritaire identifiée avec environ 17% des PM<sub>10</sub> à Passy et 23% à La Léchère. Une variabilité importante du nitrate est constatée entre les deux sites. Elle peut être mise en parallèle avec la variation des

proportions du carbone élémentaire (EC). Le site de La Léchère semble plus impacté par des sources de combustion d'origine fossile comme les émissions véhiculaires avec une proportion plus importante de carbone suie et des nitrates par rapport au site de Passy. Les fractions identifiées restantes sont constituées d'autres ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ....) et de métaux (Fe, Cu...) dans des proportions plus faibles à Passy (~3%) qu'à La Léchère (~7%).

L'ensemble des composés organiques identifiés ( $\text{OM}_{\text{id}}$ ) représente respectivement 7,1% et 8,6% de la matière organique des particules collectées dans les deux vallées. Une grande partie de la masse de cette fraction organique quantifiée est constituée de monosaccharides anhydres (84% de l' $\text{OM}_{\text{id}}$  à Passy et 72% de l' $\text{OM}_{\text{id}}$  à La Léchère). Ces composés traceurs de la combustion de biomasse sont classiquement détectés sur ces sites de fonds de vallées en période hivernale et indiquent l'influence potentielle de cette source sur la matière organique et les particules collectées. Les concentrations moyennes des monosaccharides anhydres mesurées sont de 61,6  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  et de 107,1  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  sur les périodes de prélèvement. Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que les concentrations moyennes obtenues en 2010 sur le site de Passy (109,4  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ ) ([184]). De nombreux traceurs de la combustion sont quantifiés sur ces échantillons comme les HAP qui constituent la famille de composés en concentrations importantes après les monosaccharides et l'oxalate (2,61  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  à Passy et 2,8  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  à La Léchère). Les n-alcanes, les méthylés HAP et les hopanes sont aussi quantifiés dans des concentrations plus faibles et représentent environ 3% de l' $\text{OM}_{\text{id}}$ . Les composés de type hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) ont été mesurés à une concentration moyenne de 0,04  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ , confirmant ainsi la présence de l'influence des émissions industrielles (« industrie du carbone » décrite dans le chapitre 3), sur la qualité de l'air de ce site. Ces composés sont aussi détectés et quantifiés dans la vallée de la Tarentaise sur le site de La Léchère. Ce site est en proximité de la zone industrielle de Moutier qui possède un secteur d'activité très similaire à celui présent dans la vallée de l'Arve (cf chapitre 2, partie D, §2.1). Leur détection sur ce second site de fond de vallée, permet de valider l'utilisation de ces composés comme traceurs des émissions atmosphériques dues à la fabrication et à la manipulation de matériaux carbonés. La concentration moyenne de HAPS mesurée sur le site de La Léchère est équivalente à celle déterminée sur Passy à savoir 0,04  $\text{mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ .

#### 1.1.2. Site du Fayet en proximité routière

Le bilan de masse moyen des particules  $\text{PM}_{10}$  collectées sur le site du Fayet est présenté sur la Figure 69. Le facteur de conversion OC-OM utilisé est identique à celui utilisé sur le site de Passy ( $\text{OM}/\text{OC}=1,78$ ) pour pouvoir effectuer une comparaison plus facile de la composition chimique entre ces deux sites. La matière organique constitue la fraction moyenne majoritaire de l'aérosol avec 44% de la masse des particules sur le site du Fayet. La fraction ionique est la seconde fraction la plus abondante avec plus de 34% de la masse des PM. Cette fraction est dominée par les ions nitrates (13%) et les chlorures (7%) en accord avec la proximité de la source véhiculaire. Le taux de chlorures est plus important sur ce site par rapport au site situé au cœur du village de Passy (~1%). Ceci peut s'expliquer par l'importance du salage de l'autoroute blanche en période hivernale<sup>24</sup>. Le carbone suie ne représente que 3% malgré la proximité routière et la présence du transport intensif par camion sur cette portion d'autoroute. Une part importante de la matière particulaire n'est pas

<sup>24</sup> Rapport d'étude Air Rhône-Alpes : «Influence des pratiques de viabilité hivernale sur les concentrations de  $\text{PM}_{10}$  » diffusé en mars 2013 et téléchargeable sur internet à l'adresse : <http://www.air-rhonealpes.fr/>.

identifiée (19%). Cette part est légèrement plus faible que celle des PM non identifiées à Passy (27%). De plus les métaux n'ont pas été quantifiés sur ces échantillons. Cette fraction non identifiée tendrait donc à diminuer, si le même panel d'analyse que celui utilisé à Passy et La Léchère, était pris en compte.

Les hypothèses qui peuvent expliquer ce pourcentage restant de PM non identifiées sont les mêmes que celles discutées précédemment dans le paragraphe §1.1 de cette partie. Les masses de particules mesurées par le TEOM-FDMS sont éventuellement surestimées ou bien le facteur de conversion OM-OC utilisé est trop faible même si la proximité de l'autoroute devrait entraîner une diminution de ce ratio (ratio émissions véhiculaires compris entre 1,2 et 1,3 [2]).

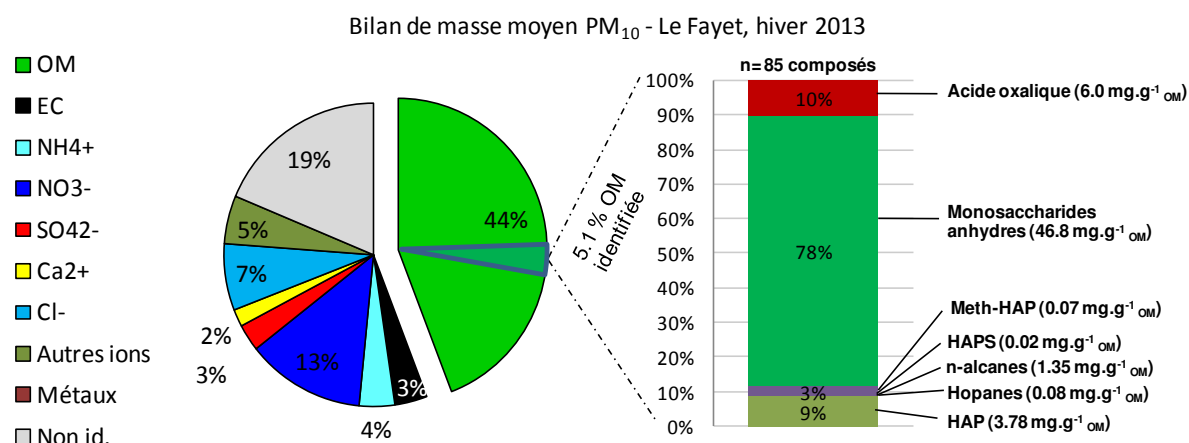


Figure 69 : Bilan de masse moyen de la composition chimique globale et de la spéciation organique des particules collectées sur le site de proximité routière du Fayet en hiver 2013.

La matière organique identifiée représente 5,1% de l'OM. Cette fraction identifiée est largement dominée (78%) par les monosaccharides anhydres, traceurs de la combustion du bois. La concentration moyenne de ces traceurs est d'environ 46,8 mg.g<sup>-1</sup>OM, une valeur plus faible que celle déterminée à Passy (61,6 mg.g<sup>-1</sup>OM). Les autres composés organiques marqueurs de source (HAP, HAP méthylés, n-alcanes) sont en plus grandes quantités qu'à Passy et représentent environ 10% de l'OM<sub>id</sub>. Les hopanes, traceurs de la combustion d'huile couramment considérés comme traceurs univoques des émissions véhiculaires sont dans des proportions supérieures à Passy avec 0,08 mg.g<sup>-1</sup>OM. L'ensemble de ces concentrations, plus élevées en proportion par rapport à l'OM, indique bien le changement typologique de site (site sous influence forte d'une source) avec une influence plus forte des émissions véhiculaires. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés sont quantifiés dans des proportions plus faibles qu'à Passy (0,02 mg.g<sup>-1</sup>OM). Malgré cela, ce site est potentiellement impacté par les émissions de la zone industrielle de Chedde située en amont.

### 1.1.3. Site rural de Lanslebourg sous influence de la combustion du bois en hiver

Les analyses des différentes fractions et des composés organiques des échantillons collectés en hiver sur le site de Lanslebourg ont permis de construire le bilan de masse des PM de ce site. La composition chimique fine des PM est représentée sur la figure 70. Le site de Lanslebourg est un site rural situé en haute Maurienne. Ce village connaît une forte

pression de la source de combustion du bois lors des périodes froides liées à son utilisation courante comme moyen de chauffage. Le bilan présenté reflète clairement cette influence de la combustion de biomasse. La matière organique est la fraction majoritaire des PM comme sur l'ensemble des sites de fonds de vallées en période hivernale. Cette fraction atteint un maximum à Lanslebourg avec plus de la moitié de la masse totale particulaire (58%). La proportion de la fraction ionique (~12%) est plus faible que sur les sites de la vallée de l'Arve et de la Tarentaise. La fraction de carbone élémentaire est équivalente au site de La Léchère avec quasiment 7% de la masse des PM, ce qui met en évidence l'influence des combustions fossiles comme les émissions véhiculaires à Lanslebourg. Une part non-identifiée d'environ 24% est calculée, dans le même ordre de grandeur que la masse indéterminée des PM pour les autres sites en vallées alpines.

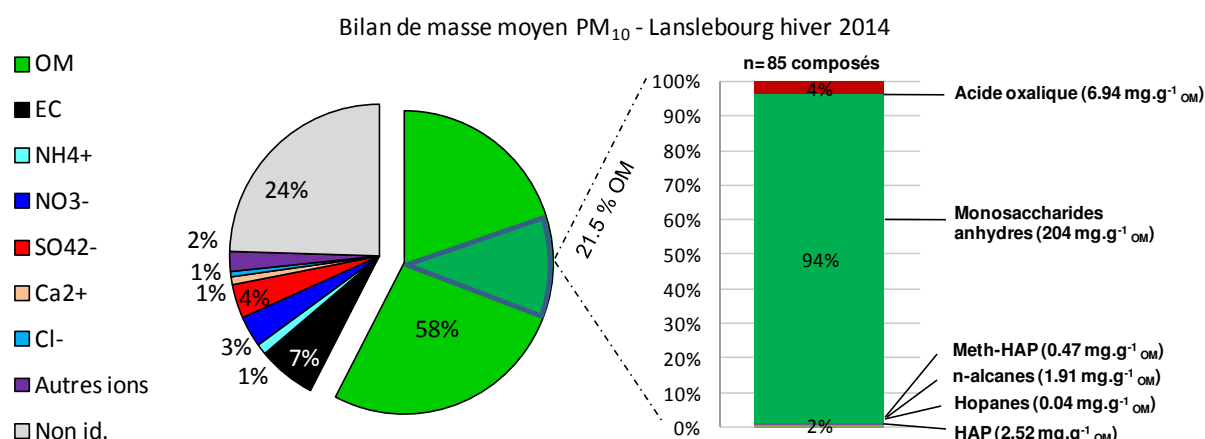


Figure 70 : Bilan de masse moyen de la composition chimique globale et de la spéciation organique des particules sur le site de Lanslebourg lors de la campagne hivernale.

L'influence de la combustion du bois est visible par la large domination du lévoglucosan et ses isomères, représentant 94% de la matière organique identifiée (OM<sub>id</sub>). Le pourcentage de matière organique identifiée est exceptionnellement haut (21,5% de l'OM) par rapport aux autres sites expertisés en raison des fortes concentrations de ces composés dans l'OM (204 mg.g<sup>-1</sup>OM). Différents composés traceurs de la combustion sont quantifiés dont les HAP (2,52 mg.g<sup>-1</sup>OM) et les HAP méthylés (0,47 mg.g<sup>-1</sup>OM). Les hopanes sont aussi quantifiés dans des concentrations moyennes de 0,04 mg.g<sup>-1</sup>OM, équivalentes à des sites impactés par les émissions véhiculaires comme le Fayet ou La Léchère. Ces résultats sont cohérents avec le pourcentage important de carbone suie qui confirme l'influence des différentes combustions (biomasse et fossiles) sur les niveaux de particules observées lors de la période d'échantillonnage. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés ne sont pas détectés sur ce site malgré la présence d'un bassin industriel en basse vallée, similaire à ceux présents dans la vallée de l'Arve et de la Tarentaise. La vallée est constituée de plusieurs « verrous » dans sa morphologie au niveau de Saint Michel de Maurienne ou de Modane, ce qui divise la vallée en plusieurs parties limitant ainsi les panaches d'émissions industrielles de remonter dans la partie haute de la vallée. En hiver, ce site semble principalement impacté par des émissions locales à l'échelle du village comme la combustion du bois ou les émissions du trafic routier.

## 1.2. Topologie des sites et influence de la dynamique atmosphérique

### 1.2.1. Vallées alpines de l'Arve et de la Tarentaise

Afin d'avoir une meilleure idée de la dynamique atmosphérique, des mesures de température ont été mises en place le long des pentes des deux vallées alpines étudiées. Deux types d'appareils ont été utilisés en fonction de leur disponibilité lors des campagnes de mesures. Dans la vallée de l'Arve, 5 stations météorologiques autonomes d'Air Rhône-Alpes ont été installées entre 686 m et 1360 m d'altitude. La vallée est orientée Est-Ouest au niveau du village de Passy ; la disposition des stations a donc été réalisée sur le versant nord afin d'avoir un transect perpendiculaire à l'axe de la vallée. En Tarentaise, 7 appareils de mesures de la température de type i-button ont été placés entre 427 m et 1562 m d'altitude. Les réponses en température de ces i-button ont été préalablement étalonnées au laboratoire à l'aide d'une chambre climatique. Sur le terrain, ces appareils ont été suspendus dans des boîtiers en PVC décrits dans le chapitre 2 (chapitre 2, partie B, §2.3). L'ensemble de ces boîtiers a été fixé à hauteur d'homme (1m80 à 2m) sur des troncs d'arbre et orientés, le plus souvent possible, vers le nord afin de diminuer les variations thermiques liées au rayonnement du support et à l'ensoleillement.

Les profils d'élévation et les altitudes des différents points de mesure de température sont indiqués dans l'ANNEXE 8 de ces travaux. L'exploitation des mesures de température le long des pentes a permis d'estimer un gradient thermique horaire durant la durée des deux campagnes de prélèvements. La méthodologie de calcul de ces gradients verticaux de températures potentielles, présentée précédemment, a été utilisée. Les figures 71 (a) et (b) montrent les évolutions horaires des gradients thermiques verticaux calculés entre les points de mesure les plus bas et plus hauts en altitude dans la vallée de l'Arve et de la Tarentaise. Les évolutions horaires des concentrations de particules mesurées (courbes noires) par les TEOM-FDMS sont superposées à celles des gradients thermiques (courbes bleues). Des périodes d'inversion de température correspondant à un gradient thermique supérieur à zéro sont visibles durant les campagnes de mesure. Dans la vallée de l'Arve, deux longues périodes d'inversion sont observées et encadrées sur la figure 71(a) : l'une du 24 au 27 janvier 2013 et la seconde bien plus longue du 25 février au 08 mars 2013. Les concentrations en particules lors de ces épisodes augmentent significativement et dépassent  $150 \mu\text{g.m}^{-3}$  en concentrations à certaines heures.

Une période d'inversion marquée est observée à La Léchère entre le 24 février et le 06 mars 2013 qui entraîne une forte augmentation de la concentration en particules ( $>100 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) sur le site de mesure. La période de forte inversion du 02 au 06 mars est présente au même moment dans les deux vallées ce qui peut indiquer un éventuel phénomène d'inversion à l'échelle régionale.

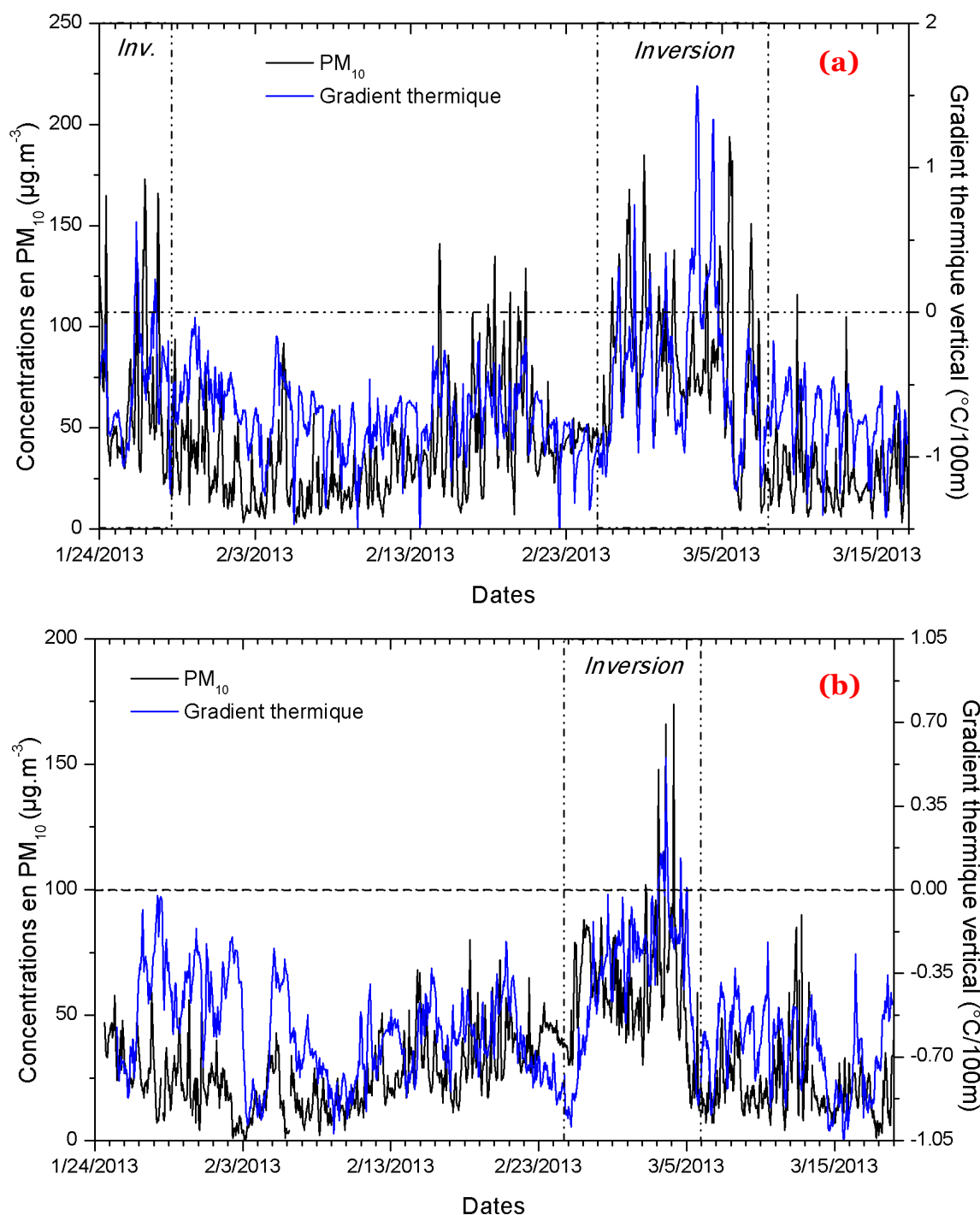


Figure 71 : Evolutions temporelles des gradients thermiques et des concentrations horaires des PM<sub>10</sub> mesurées sur les sites (a) de Passy et (b) de La Léchère entre le 24 janvier et le 17 mars 2013.

### 1.2.2. Vallée alpine de la Maurienne

Au niveau du site de Lanslebourg, l'installation des appareils de mesures de la température le long des pentes n'a pas pu être réalisée. Mais lors de la période hivernale, il a été possible de récupérer les données de températures des installations de nivoculture de la

station de ski de Val-Cenis Vanoise. Les canons à neige sont installés le long de la piste principale « La Ramasse » située entre le village de Lanslebourg et le col du Mont-Cenis sur le versant sud de la vallée. Ils se répartissent sur 7 points entre le village à 1360 m et le col à environ 2000 m d'altitude. En ANNEXE 8 sont représentés le profil d'élévation et la position des 7 installations de nivoculture. L'utilisation de ces données a permis d'évaluer le gradient de température potentielle sur ce transect de la vallée entre 1360 m et 2000 m. La figure 72 met en évidence le lien entre les inversions thermiques fréquentes (courbe bleue) observées sur le site de Lanslebourg et l'augmentation des concentrations en  $PM_{10}$  (pointillés rouges) et en carbone suie (courbe grise) qui en résultent. Une dynamique similaire est constatée entre les concentrations en particules et les mesures optiques du BC par aethalomètre, ce qui met en lumière la similitude de source de ces deux entités (BC et PM) en période hivernale.

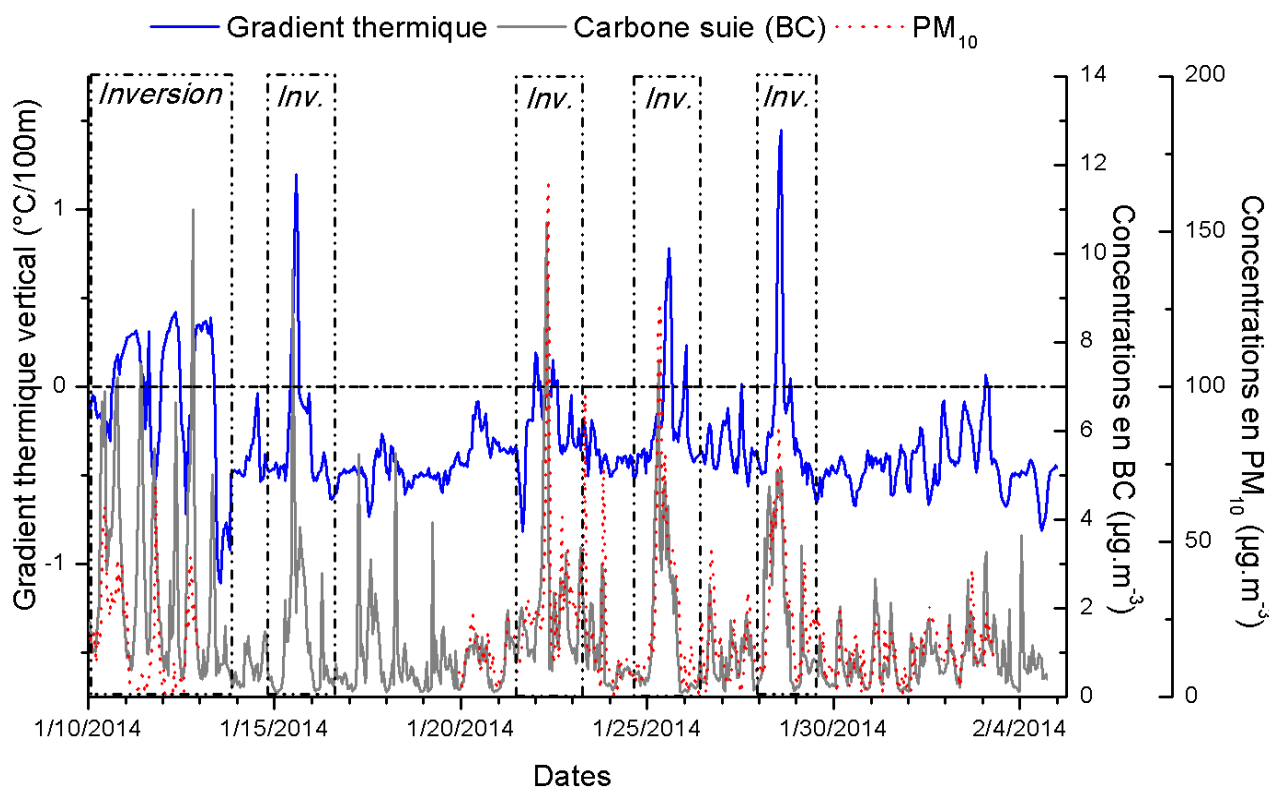


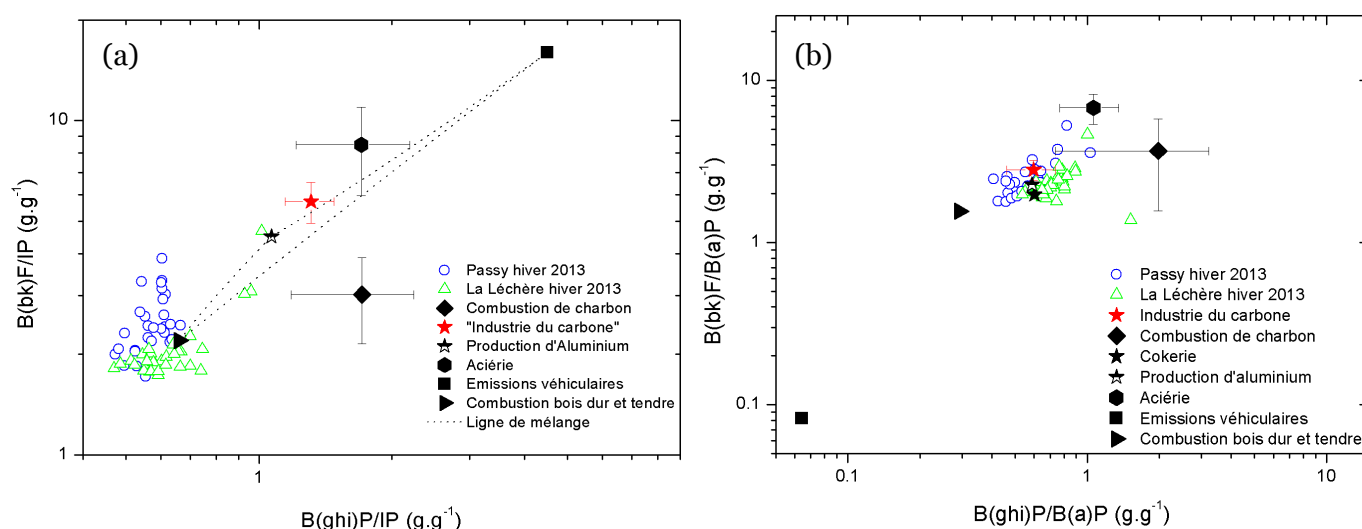
Figure 72 : Evolutions temporelles du gradient thermique et des concentrations horaires en BC et  $PM_{10}$  mesurées à Lanslebourg entre le 10 janvier et le 5 février 2013.

Sur la période de mesures d'une trentaine de jours, il est constaté environ 13 jours durant lesquels des inversions thermiques significatives sont mesurées. Une longue période d'inversion (>3 jours) entre le 10 janvier et le 14 janvier entraîne de nombreuses variations des concentrations en BC (> 5  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) et en PM. Mais les concentrations les plus élevées en particules fines (>100  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) sont détectées lors des inversions très fréquentes entre le 21 janvier et le 29 janvier 2014. Sur ce site d'étude, les concentrations de particules et de carbone suie semblent fortement impactées par des dynamiques spécifiques à la vallée qui peuvent entraîner des périodes de fortes accumulations pendant plusieurs jours.



### 1.3. Diagnostic de l'influence des sources de HAP en fond de vallée par l'approche ratio-ratio

Dans le but d'avoir une meilleure connaissance de l'influence des différentes sources d'émissions de HAP entre les sites de Passy et de La Léchère (sites « ruraux exposés »), des approches qualitatives ratio-ratio ont été utilisées. Les ratios entre  $B(bk)F$  et  $B(ghi)P$  normalisés par IP et  $B(a)P$ , déjà utilisés précédemment dans le paragraphe §1.2.1 de la partie A, ont permis de mettre en évidence des sources de HAP similaires entre la vallée de l'Arve (Passy) et la vallée de la Tarentaise (La Léchère). La figure 73 montre les deux différentes approches ratio-ratio qui permettent d'étudier les sources d'émissions de HAP. Les points « échantillons » d'air ambiant de Passy et de La Léchère sont proches et localisés autour des mêmes points sources, montrant la similitude des sources qui influencent les concentrations en HAP dans les deux vallées alpines.



**Figure 73 :** Approches ratio-ratio  $B(bk)F$  et  $B(ghi)P$  normalisés par (a) IP et (b)  $B(a)P$  pour l'étude de l'influence des sources des HAP sur le site de Passy (cercles bleus) et de La Léchère (triangles vert) pendant l'hiver 2013. *Réf. des points « source » : de la combustion de charbon ([43], [133], [170], [286], [295]), des émissions de cokerie ([162]), de la production d'aluminium ([18]), des émissions d'aciérie ([253], [286]), des émissions véhiculaires ([93], [142]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).*

En hiver, les deux sites d'étude semblent fortement impactés par la combustion du bois (ratio-ratio HAP/IP) et par les émissions industrielles (ratio-ratio HAP/ $B(a)P$ ). Ce dernier ratio met en évidence la grande similitude entre les activités industrielles présentes dans la vallée de l'Arve et dans la vallée de la Tarentaise. Effectivement, ces deux vallées alpines possèdent des bassins industriels similaires fortement axés sur la production et la manipulation du coke et des matériaux carbonés. Comme déjà remarqué, ces approches permettent difficilement de mettre en évidence l'influence des émissions véhiculaires sur les concentrations en HAP mesurées. Seule la connaissance de la typologie de ces sites et l'identification de traceurs spécifiques de source permettent de prendre en considération la source véhiculaire, en raison de la présence d'axes routiers majeurs qui traversent ces vallées.

Ces influences de sources sont en accord avec les composés organiques traceurs quantifiés dans l'aérosol particulaire prélevé. Le lévoglucosan et les hopanes, traceurs respectifs des émissions de la combustion de la biomasse et du trafic, ainsi que le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène, traceur proposé de l'activité industrielle sont tous quantifiés dans ces vallées.

## 2. Estimation des contributions des sources de HAP par l'utilisation de traceurs moléculaires

Les méthodologies de calcul et d'estimation des sources présentées dans la partie A de ce chapitre ont été utilisées sur les échantillons prélevés dans les trois vallées alpines de l'Arve et de la Tarentaise en hiver 2013 et de la Maurienne en hiver 2014. En raison de la détection du BNT(2,1) et de la présence d'une zone industrielle en proximité des sites de prélèvements de La Léchère et de Passy, 3 sources d'émissions de HAP ont été introduites dans le modèle de régression : la source de combustion du bois, les émissions véhiculaires et l'industrie du carbone. En ce qui concerne le site de Lanslebourg, seulement 2 sources de HAP ont été clairement identifiées, à savoir la combustion du bois et les émissions véhiculaires.

Les gradients thermiques verticaux calculés le long des pentes de ces trois vallées semblent pouvoir modéliser qualitativement les stabilités atmosphériques présentes durant l'ensemble des périodes de prélèvements. Le gradient thermique vertical a donc été utilisé pour représenter les évolutions des concentrations qui ne sont pas liées à des variations d'émissions des sources mais à des phénomènes météorologiques spécifiques (inversions thermiques).

### 2.1. Paramètres de régression et performances statistiques du modèle

Le modèle de régression incluant l'ensemble des variables discutées précédemment peut s'exprimer sous la forme développée:

$$\ln[3HAP] = a_0 + a_1 \cdot [H] + a_2 \cdot [L] + a_3 \cdot [B] + a_4 \cdot [G] + a_5 \cdot [H] \cdot [L] + a_6 \cdot [L] \cdot [B] + a_7 \cdot [H] \cdot [B]$$

avec de  $a_0$  à  $a_7$  les paramètres de la régression ;  $[H]$ ,  $[L]$  et  $[B]$  les concentrations normalisées en hopanes, en lévoglucosan et en BNT(2,1) respectivement et  $[G]$  le gradient de températures potentielles normalisé. Dans le cas de Lanslebourg, ce modèle n'inclut pas les paramètres  $a_3$ ,  $a_6$  et  $a_7$ .

Le benzo(b,k)fluoranthène (B(bk)F), l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP) et le benzo(g,h,i)pérylène (B(ghi)P) sont choisis comme composés constituant la variable explicative  $[3HAP]$  pour les 4 sites d'étude en vallées alpines. Comme le montre la *Figure 74*, la somme de ces composés HAP représente entre 50% et 74% de la somme totale des HAP particuliers. Cette somme peut donc être considérée comme représentative des concentrations en HAP particuliers observées sur ces différents sites.

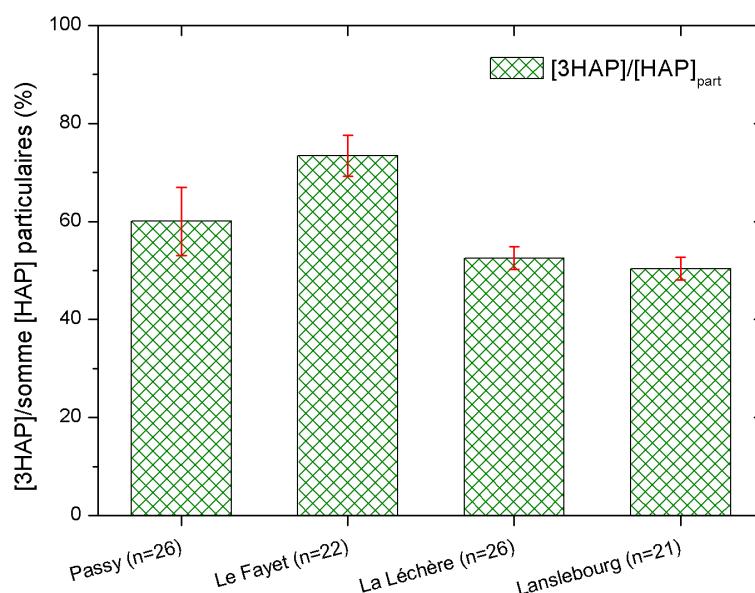


Figure 74: Part relative de la variable [3HAP] par rapport aux concentrations de HAP particulaires.

Les performances du modèle sont évaluées à l'aide de différents paramètres statistiques dont le carré du coefficient de corrélation (coefficient de détermination,  $R^2$ ), le test de Fisher (valeur de F) et la valeur critique de F. Le coefficient de détermination permet d'évaluer la précision de l'ajustement de la droite de régression. Il est défini comme étant le rapport entre la variable dépendante expliquée ( $[3HAP]_{modélisée}$ ) par le modèle et sa variation réellement mesurée ( $[3HAP]_{mesurée}$ ). Ce coefficient est compris entre 0 et 1, avec comme valeur optimum de 1. L'utilisation du test de Fisher permet de mesurer la représentativité de l'équation de régression par rapport à la variable dépendante. Ce test mesure le rapport entre la variance de la variable dépendante expliquée et celle non-expliquée par le modèle. Plus le facteur F sera grand plus la part de la variance de  $[3HAP]$  expliquée sera importante par rapport à la variance de  $[3HAP]$  qui reste inexpliquée. Donc pour que le modèle soit significatif, il faut que les valeurs de F soient très différentes de 1. Enfin, la valeur critique de F permet de vérifier si le lien mathématique observé n'est pas dû au hasard mais est bien significatif. Il est couramment défini un seuil critique compris entre 0,01 - 0,05% pour cette valeur. Le modèle est significatif si la valeur limite de F est égale ou inférieure à ce seuil.

Tableau 20 : Performances statistiques du modèle et paramètres de régression calculés pour les différents sites en vallées alpines.

	Vallée de l'Arve (Passy)	Vallée de l'Arve (Le Fayet)	Vallée de Tarentaise (La Léchère)	Vallée de la Maurienne (Lanslebourg)
<b>Représentativité du modèle</b>				
<b>Nombre d'échantillon</b>	26	22	26	21
<b>Coefficient de corrélation (<math>R^2</math>)</b>	0,950	0,921	0,955	0,627
<b>Test de Fisher F (valeur critique de F)</b>	37,0 ( $1,9 \cdot 10^{-09}$ )	32,9 ( $1,20 \cdot 10^{-07}$ )	55,0 ( $7,2 \cdot 10^{-11}$ )	3,71 (0,025)
<b>Paramètres de régression</b>				
	$a_i$	$a_i$	$a_i$	$a_i$
<b>ordonnée à l'origine</b>	2,875	2,596	2,094	2,289
<b>[H]</b>	-0,016	0,370	0,122	0,027
<b>[L]</b>	0,656	0,536	0,180	0,523
<b>[B]</b>	0,609	0,064	0,248	-
<b>[G]</b>	-0,291	0,162	0,085	0,056
<b>[H]*[L]</b>	0,110	0,197	-0,101	-0,054
<b>[L]*[B]</b>	-0,106	-2,746	-0,061	-
<b>[H]*[B]</b>	-0,329	0,967	-0,022	-

Variables normalisées correspondantes: hopanes [H], lévoglucosan [L], BNT(2,1) [H], gradient thermique vertical [G].

Le nombre d'échantillons sur lesquels sont appliqués le modèle est de 26 échantillons pour les vallées de l'Arve et de la Tarentaise, prélevés entre le 24 janvier et le 17 mars 2013. A Lanslebourg, le modèle est optimisé avec uniquement 21 échantillons correspondant aux différents prélèvements de la campagne d'hiver 2014. Les différentes performances statistiques et les paramètres de régression sont résumés dans le Tableau 20. Une bonne corrélation est obtenue entre les variables explicatives et les différentes variables indépendantes introduites en entrée avec des coefficients de détermination de  $R^2=0,950$ ,  $R^2=0,921$  et  $R^2=0,955$  respectivement pour Passy, le Fayet et La Léchère. Le test de Fisher montre une différence marquée entre les variances expliquées et non-expliquées par le modèle. La part de la variance expliquée est 37 fois plus importante que celle non expliquée pour Passy et jusqu'à 55 fois plus importante pour La Léchère. Les valeurs critiques de F indiquent que les trois relations mathématiques mises en place sont significatives car elles sont très inférieures au seuil critique de 0,01%. Les performances statistiques sont bonnes pour ces trois sites. L'ensemble de ces paramètres montre que les équations de régression sont représentatives et qu'ils existent bien une relation mathématique entre la variable [3HAP] et les variables indépendantes à Passy, au Fayet et à La Léchère.

Les performances statistiques obtenues pour le site de Lanslebourg avec cette méthodologie sont moins bonnes que pour les autres sites. Un coefficient de corrélation de  $R^2=0,627$  est obtenu. L'ajustement de la droite de régression par rapport aux valeurs de la variable explicative n'est pas satisfaisant. De plus, le test de Fisher montre un écart entre les variances de la variable [3HAP] expliquées et non expliquées par le modèle, bien plus faible que pour les autres régressions mathématiques. La valeur critique de F est supérieure au

seuil critique des 0,01% ce qui confirme que ce modèle, qui utilise des données chimiques et météorologiques, est non significatif pour les échantillons de Lanslebourg.

## 2.2. Contributions des sources de HAP

En raison des mauvais résultats de régression obtenus sur le site de Lanslebourg, la méthodologie de calcul des contributions des sources de HAP à partir de l'équation optimisée, a été appliquée uniquement sur les échantillons de Passy, La Léchère et le Fayet.

### 2.2.1. Influence de la source industrielle à Passy et La Léchère

La Figure 75 montre les résultats de déconvolution des contributions des différentes sources de HAP pour la vallée de l'Arve à Passy et la vallée de la Tarentaise à La Léchère. Dans la vallée de l'Arve, les deux sources majoritaires sont la combustion du bois et l'industrie du carbone avec des contributions moyennes sur la période d'étude de respectivement 41% et 45%. Une période de forte prédominance de l'industrie est notée entre le 23 janvier et le 02 février durant laquelle l'industrie atteint un maximum de 90% de contribution journalière des concentrations en HAP observée (le 02 février 2013). La combustion du bois atteint, quant à elle, un maximum de 92% de contribution le 04 mars 2013. Les émissions du trafic ne représentent en moyenne que 14% des concentrations en HAP à Passy. Ce site semble plus fortement impacté par la combustion du bois en raison de sa localisation au cœur du village et par l'industrie qui peut s'expliquer par son emplacement sous le vent de la zone industrielle de Chedde. Les sources véhiculaires, principalement émettrices au niveau de l'autoroute, sont plus éloignées et excentrées par rapport à l'axe de la vallée ce qui peut éventuellement expliquer le faible pourcentage de contribution de ce secteur d'émission.

Sur le site de La Léchère, les émissions véhiculaires semblent plus importantes avec une contribution moyenne de 39% sur la période d'étude de janvier à mars. Cette source constitue la source majoritaire d'HAP sur ce site devant la combustion du bois (33%) et l'industrie du carbone (28%). La combustion du bois atteint ponctuellement une contribution maximum journalière de 85% le 05 mars 2013. Quant à l'industrie du carbone, cette source possède une variabilité de contribution moins importante que dans la vallée de l'Arve.

Les différences de contributions entre les deux vallées, principalement observées pour les émissions véhiculaires sont cohérentes avec les deux typologies de sites. Le site de La Léchère est plus encaissé avec une proximité routière plus importante et une densité de logement (source d'émission résidentielle) plus faible par rapport au cœur du village de Passy. Ces variations de l'environnement des sites peuvent expliquer les différences majeures déduites du modèle de déconvolution utilisé.

Les résultats du modèle montrent une prédominance de ces 3 sources principales d'émissions qui influencent les concentrations d'HAP observées dans ces deux vallées. La combustion du bois et l'industrie du carbone constituent visiblement des sources majoritaires de HAP avec des contributions toujours importantes (>30%). Cependant, la plus grande variabilité des émissions véhiculaires soulève des questionnements sur la robustesse de ce modèle pour modéliser les émissions du trafic. Plus précisément, des questions se posent sur l'utilisation des traceurs organiques univoques du trafic que sont les hopanes sur le site de Passy. Effectivement, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 3, l'industrie émettrice de HAP

(« industrie du carbone ») qui est représentée par le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène dans le modèle est aussi émettrice d'hopanes dans des proportions significatives.

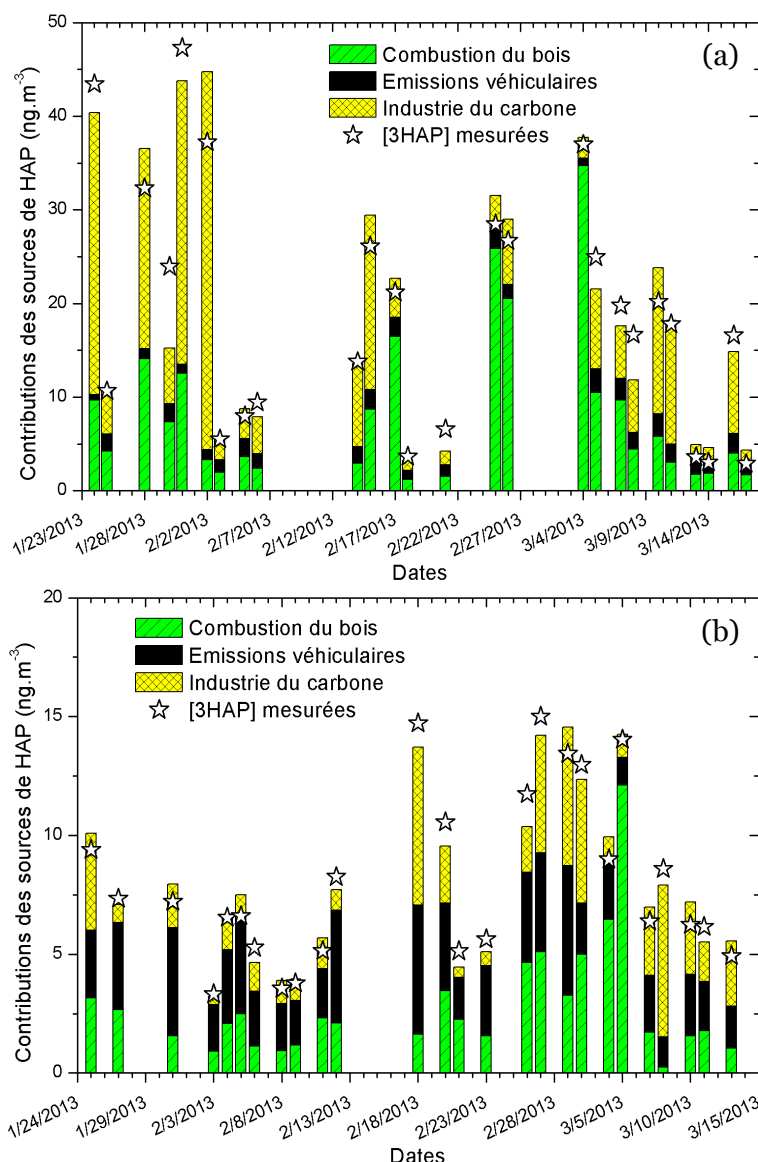


Figure 75 : Résultats des contributions des sources de HAP calculées par le modèle MRNL pour les sites (a) de Passy et de (b) La Léchère.

### 2.2.2. Influence de la source véhiculaire au Fayet

Dans le cas du site du Fayet, le modèle de régression est appliqué avec les mêmes variables d'entrée que celles utilisées à Passy à savoir sur la base de 22 échantillons. Le facteur de détermination  $R^2$  obtenu est de 0,94 similaire à ceux obtenus pour les sites de Passy et de La Léchère, illustrant donc une bonne corrélation entre les concentrations de HAP modélisées et celles observées. Le test de Fisher a une valeur de F égale à 33 ( $\neq 1$ ) avec une valeur critique de F de  $1,2 \cdot 10^{-07}$  ( $< 0.01\%$ ). L'équation du modèle et les paramètres calculés sont donc significatifs, confirmant l'existence d'une équation mathématique entre les concentrations d'HAP observées et les différentes variables indépendantes utilisées.

La figure 76 représente les contributions de chacune des sources d'HAP en  $\text{ng.m}^{-3}$  calculées à partir de l'équation de régression optimisée. La répartition des contributions est différente par rapport à celle calculée sur le site de Passy. Les émissions véhiculaires sont

largement majoritaires avec plus de 53% des contributions moyennes de HAP. La source véhiculaire apparaît donc comme majoritaire en proximité directe du trafic alors qu'elle ne contribue que faiblement aux concentrations en HAP au cœur du village de Passy. L'industrie du carbone et la combustion de la biomasse sont respectivement à 39% et 8% de contributions moyennes sur la période étudiée. Malgré sa faible contribution moyenne, la combustion de la biomasse atteint un maximum de 97% de contribution en HAP mesurés le 04 mars 2013. Une contribution aussi élevée est aussi calculée par l'équation de régression sur le site de Passy à la même date (Figure 75, §2.2.1). Ce constat montre une importante contribution ce jour-ci de cette source à l'échelle du fond de la vallée.

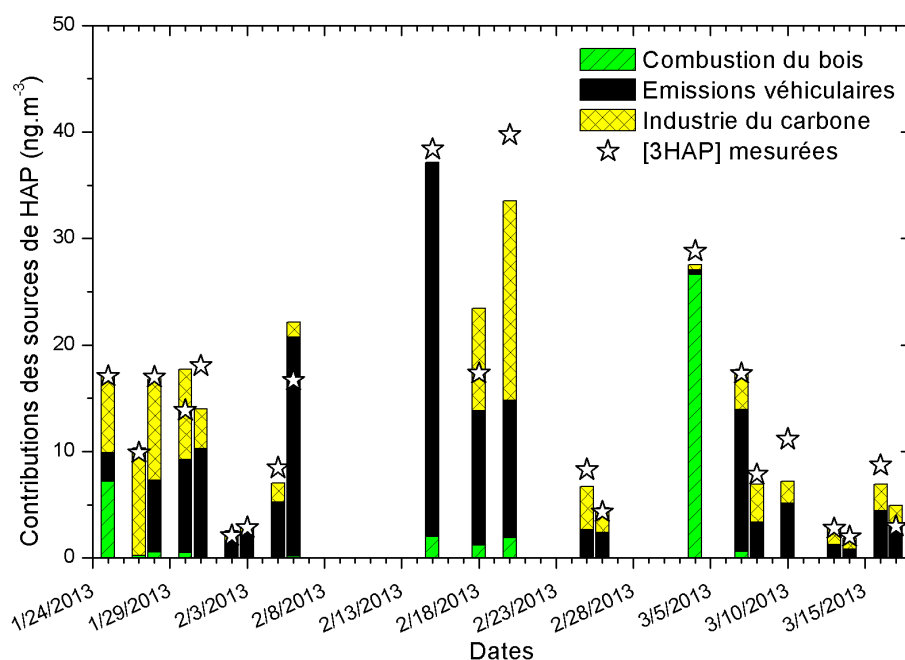


Figure 76 : Contributions des sources de HAP estimées par le modèle de régression sur le site de proximité routière du Fayet, hiver 2013.

L'ensemble des résultats obtenus sur les sites de Passy et du Fayet montrent une certaine cohérence dans les contributions calculées par le modèle de régression. Le modèle proposé semble estimer des contributions qui ont bien un sens réel et qui sont cohérentes entre deux sites de mesure proches.

### 3. Vers l'utilisation des mesures du BC par aethalomètre pour l'estimation des sources de HAP

Les mauvais résultats de régression obtenus à Lanslebourg peuvent s'expliquer en partie par la mauvaise détection des hopanes, composés traceurs des émissions véhiculaires. En effet, sur ce site ces composés sont difficilement détectables et proches des limites de quantification en GC/MS. Pour cette raison, il est envisageable que la dynamique de ces composés soit faussée par un seuil de détection trop haut et par conséquent, qu'elle n'illustre pas correctement la dynamique de cette source.

Les mesures réalisées à Lanslebourg s'inscrivent dans le cadre d'un projet<sup>25</sup> d'évaluation de l'impact sur la qualité de l'air d'une politique de modernisation des appareils de chauffage au bois à l'échelle d'un village. Pour cela, ce site a été instrumenté à l'aide de différents appareils de mesures en continu de la masse des particules et du carbone suie. Un aéthalomètre, appareil de mesure optique des concentrations en carbone suie atmosphérique, a été installé depuis juillet 2012 au sein du village. Cet appareil fonctionne sur plusieurs longueurs d'onde, permettant de déconvoluer les sources du carbone suie provenant de la combustion de biomasse (BC\_bois) et de combustibles fossiles (BC\_trafic). Selon l'inventaire d'émission à Lanslebourg<sup>26</sup> réalisé en 2008, deux principales sources d'émissions de PM<sub>10</sub> sont recensées avec plus de 72% pour le résidentiel et 12% pour les transports. La fraction de BC identifiée par l'aéthalomètre comme provenant d'une combustion fossile, est alors majoritairement constituée des émissions véhiculaires. Cette fraction de BC fossile est donc notée BC\_trafic sur ce site. Dans la suite de ce paragraphe est présenté le principe de déconvolution des sources du BC (modèle « aéthalomètre »). L'utilisation de chacune des fractions de BC est également étudiée pour définir des variables « traceurs de source » dans le modèle de régression non-linéaire développé précédemment ; ceci afin d'améliorer l'ajustement de ce modèle aux échantillons collectés à Lanslebourg.

### 3.1. Mesure et répartition des sources de BC par modèle « aéthalomètre »

La mesure optique du carbone suie par aéthalomètre et les différentes corrections appliquées sur les données brutes sont décrites en détails dans le chapitre 2 (chapitre 2, partie B, §2.2.). Brièvement, l'appareil mesure la variation d'atténuation de la lumière transmise au travers d'une bande d'échantillonnage sur laquelle est collecté l'aérosol. L'analyse optique de cette atténuation est réalisée à l'aide de 7 longueurs d'onde de 370 à 950 nm. Ce signal d'atténuation est alors converti en un coefficient d'absorption à chaque longueur d'onde suivant la méthodologie de correction choisie. Dans ces travaux de thèse, la correction des mesures optiques utilisée est celle proposée par Weingartner et al. (2003) ([274]) et décrite précisément en ANNEXE 1.

L'analyse des propriétés d'absorption des aérosols sur plusieurs longueurs d'onde permet l'estimation de différentes sources de la matière carbonée ([72], [214]). Même si les propriétés optiques des aérosols sont classiquement utilisées pour l'estimation des concentrations en carbone suie, ce n'est que récemment que des travaux ([126]) ont montré leur intérêt pour déterminer la nature de la combustion qui est à l'origine de ce carbone suie. Les combustions qui émettent des particules contenant plus de carbone organique (aérosol organique) vont absorber de manière plus importante le rayonnement lumineux autour du proche UV que celles qui émettent essentiellement du carbone élémentaire. Cette propriété permet de définir une fraction du carbone suie appelée « carbone brun » (« brown carbon » en anglais) qui fait référence aux propriétés optiques d'absorption donc à la notion de couleur de l'aérosol. Classiquement, un aérosol de combustion de la biomasse va être caractérisé par une fraction plus importante de « brown carbon » qu'un aérosol de combustion fossile.

Cette méthodologie d'estimation des sources du carbone suie constitue le « modèle aéthalomètre ». L'application de ce modèle à Lanslebourg repose sur 2 principales

<sup>25</sup> Rapport final ADEME sur l'« évaluation des impacts sur la qualité de l'air des actions de modernisation du parc d'appareils de chauffage au bois à Lanslebourg (Lanslebourg2) Juin 2014.

<sup>26</sup> Rapport d'étude Air Rhône-Alpes intitulé : « Etat des lieux de la qualité de l'air et de l'impact du brûlage du bois sur la commune de Lanslebourg Mont-Cenis », mars 2011 et disponible sur internet : <http://www.air-rhonealpes.fr/>.



hypothèses qui sont : (a) sur le site d'étude, les deux seules sources d'émissions de BC sont la combustion du bois pour le chauffage domestique et les émissions véhiculaires et (b) la matière carbonée globale peut être modélisée par les propriétés d'absorption des aérosols émis par ces deux sources. Connaissant ces hypothèses et la propriété d'additivité des absorbances, le coefficient d'absorption à une longueur d'onde  $\lambda$  peut se décomposer en deux coefficients d'absorption à la même longueur d'onde provenant de chacune des sources. L'équation qui découle directement de cette affirmation, s'exprime sous la forme suivante :

$$b_{abs}(\lambda) = b_{abs,trafic}(\lambda) + b_{abs,bois}(\lambda)$$

avec  $b_{abs,trafic}(\lambda)$  et  $b_{abs,bois}(\lambda)$ , les coefficients d'absorption respectifs du BC d'origine de la combustion véhiculaire et de biomasse calculés à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Ces coefficients spécifiques à chacune des sources peuvent être calculés à partir des différentes mesures d'absorption et en connaissant la dépendance spectrale (coefficients exponentielles  $\alpha_{trafic}$  et  $\alpha_{bois}$ ) pour ces deux sources. En appliquant les expressions suivantes sur deux longueurs d'onde (470 et 950 nm), il est possible de remonter aux coefficients d'absorption de chacune des sources :

$$\frac{b_{abs,trafic}(470\text{ nm})}{b_{abs,trafic}(950\text{ nm})} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{trafic}}$$

$$\frac{b_{abs,bois}(470\text{ nm})}{b_{abs,bois}(950\text{ nm})} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{bois}}$$

Les longueurs d'onde utilisées pour ce calcul sont 470 nm et 950 nm car elles permettent de différencier correctement le BC de combustion de la biomasse avec une absorption forte vers les courtes longueurs d'onde, d'un BC de combustion fossile avec une absorption plus faible dans cette partie du spectre. Les valeurs de coefficients exponentielles utilisées sont celles couramment utilisées dans la littérature sur différents sites alpins ([71], [83], [99]) à savoir,  $\alpha_{trafic} = 1,1$  et  $\alpha_{bois} = 2,1$ . Les concentrations en carbone suie provenant de chacune des sources peuvent être calculées à partir des propriétés d'absorption à l'aide du coefficient d'absorption massique, (« Mass Absorption Coefficient » en anglais) noté  $\sigma_{abs}(\lambda)$  suivant ces deux équations :

$$BC_{trafic} = \frac{b_{abs,trafic}(950\text{ nm})}{\sigma_{abs}(950\text{ nm})}$$

$$BC_{bois} = \frac{b_{abs,bois}(470\text{ nm})}{\sigma_{abs}(470\text{ nm})}$$

Les coefficients d'absorption massiques exprimés en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  sont calculés en effectuant la régression linéaire entre les coefficients d'absorption journaliers et les concentrations en carbone élémentaire mesurées sur les filtres de prélèvement collectés lors des campagnes intensives saisonnières. L'évolution saisonnière de ces valeurs de coefficient pour les trois longueurs d'onde (470, 800 et 950 nm) est résumée dans le tableau 21.

De bonnes corrélations entre les concentrations en EC et les coefficients d'absorption aux différentes longueurs d'onde sont obtenues pour les périodes de printemps ( $R^2=0,90$ ), d'automne ( $R^2=0,91$ ) et d'hiver ( $R^2=0,98$ ). Seule une mauvaise corrélation est obtenue avec les données de la période d'été ( $R^2<0,4$ ).

Tableau 21 : Valeurs des  $\sigma_{abs}(\lambda)$  à 470, 880 et 950 nm proposées par le fabricant des AE31 et les valeurs calculées à partir des mesures de carbone suie durant les campagnes saisonnières à Lanslebourg.

$\lambda$ (nm)	Coefficient d'absorption massique ( $m^2.g^{-1}$ )		
	470	880	950
Fabricant (Magee Scientific)	23,6	12,6	11,7
<b>Saisons (n° campagne)</b>			
Printemps (n°1)	14,9	13,7	9,27
Été (n°2)	-	9,38	7,08
Automne (n°3)	12,4	11,1	7,94
Hiver (n°4)	9,98	7,28	4,45
<b>Périodes</b>			
Froide (n°1,3 et 4)	10,6	8,17	5,23
Chaude (n°2)	-	9,38	7,08

Il est noté une variabilité importante des valeurs de coefficient d'absorption massique selon les saisons sur le site de Lanslebourg. Ces variations saisonnières sont similaires à celles recensées sur différents sites européens ([293]). De plus, ces valeurs sont inférieures à celles préconisées par le fabricant. Il apparaît donc nécessaire d'adapter les valeurs de coefficient MAC à notre site d'étude. L'analyse chimique saisonnière des particules, réalisée dans le cadre du programme Lanslebourg2<sup>27</sup> met en lumière le faible changement de composition chimique entre les différentes saisons froides (printemps, automne et hiver). Cette particularité de l'évolution des saisons avait déjà été mise en évidence lors de travaux antérieurs sur la déconvolution de sources de PM à Lanslebourg ([184]). Cette composition chimique montre également la prédominance de la source de combustion du bois qui peut être expliquée par l'importance des émissions de chauffage résidentiel sur une grande partie de l'année, liée à la situation climatique du site. L'évolution saisonnière du climat à Lanslebourg peut donc être principalement divisée en 2 périodes dites « froides » comprenant les campagnes de mesures intensives qui se sont déroulées au printemps, en automne et en hiver et une période « chaude » incluant uniquement la campagne d'été.

Afin de mieux prendre en compte ces variations saisonnières du coefficient d'absorption massique et en considérant la spécificité des saisons sur le site, un coefficient d'absorption massique a été calculé pour la période « froide », intégrant uniquement les échantillons de printemps, d'automne et d'hiver (Tableau 21). La régression linéaire est réalisée sur 52 échantillons avec des coefficients de détermination selon les longueurs d'onde de  $R^2_{(470nm)}=0,75$  ;  $R^2_{(880nm)}=0,83$  et  $R^2_{(950nm)}=0,75$  respectivement. En raison des mauvaises corrélations entre les coefficients d'absorptions et le carbone élémentaire en période « chaude » (été), les valeurs de MAC estimées à cette période n'ont pas été prises en compte. Seules les valeurs de MAC calculées en période « froide » ont été appliquées sur l'ensemble

<sup>27</sup> Rapport final ADEME sur l'« évaluation des impacts sur la qualité de l'air des actions de modernisation du parc d'appareils de chauffage au bois à Lanslebourg (Lanslebourg2) Juin 2014.

de données des mesures optiques depuis juillet 2012. Cette approximation peut entraîner une surestimation des concentrations en carbone suie lors de la période estivale (« chaude »).

La Figure 77 présente les résultats de la déconvolution des sources du carbone suie sur l'ensemble de la période de mesures sur un pas de temps journalier. Au vu des résultats de la déconvolution et plus précisément de l'importance de la source de combustion du bois sur une large partie de l'année, l'approximation d'utiliser uniquement la période « froide » sur l'ensemble de l'année semble minimisée.

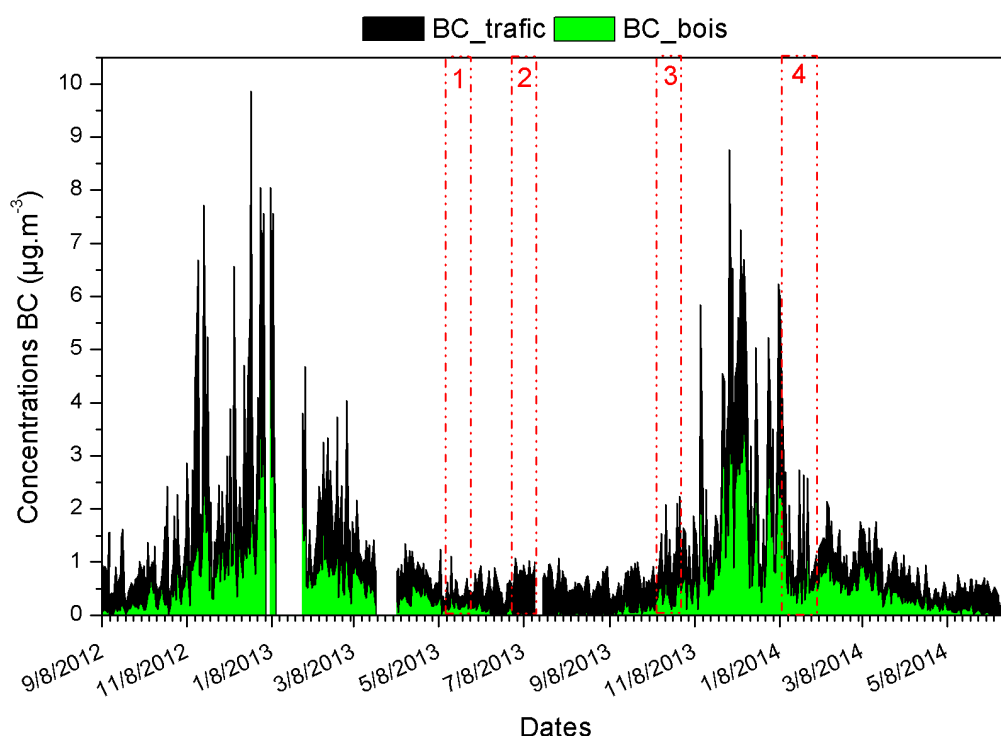


Figure 77 : Répartition des sources de BC (trafic et bois) par le modèle aéthalomètre à Lanslebourg depuis Septembre 2012. Les numéros correspondants aux campagnes saisonnières intensives de prélèvement de l'aérosol : n°1=printemps, n°2=été, n°3=automne et n°4=hiver.

Lors de la campagne hivernale (n°4), la source de combustion du bois contribuait à environ 55% des concentrations moyennes en BC observées sur le site, avec une contribution maximum de 75% observée le 16 janvier 2014. Les données de BC provenant de la combustion du bois et celles provenant de la combustion fossile (trafic) permettent de distinguer clairement les influences des différentes sources de l'EC et par extension des HAP particuliers. Les concentrations [BC\_bois] et [BC\_trafic] peuvent donc constituer une alternative aux traceurs moléculaires dans le modèle de régression comme variables indépendantes associées aux émissions de la combustion du bois et des émissions véhiculaires respectivement.

### 3.2. Paramètres de régression et performances statistiques du modèle

Ces concentrations ont ainsi été introduites dans le modèle de régression comme variables indépendantes d'entrée. L'équation de la régression s'exprime de la manière suivante:

$$\ln[3HAP] = a_0 + a_1 \cdot [BC\_trafic] + a_2 \cdot [BC\_bois] + a_3 \cdot [G] + a_4 \cdot [BC\_trafic] \cdot [BC\_bois]$$

avec de  $a_0$  à  $a_4$  les paramètres de la régression ;  $[BC\_trafic]$  et  $[BC\_bois]$  les concentrations normalisées en carbone suie provenant respectivement du trafic et de la combustion du bois et  $[G]$  le gradient de températures potentielles normalisé.

Tableau 22 : Performances statistiques du modèle et paramètres de régression calculés pour le site de Lanslebourg.

	Vallée de la Maurienne (Lanslebourg)
<b>Représentativité du modèle</b>	
<b>Nombre d'échantillon</b>	21
<b>Coefficient de corrélation (<math>R^2</math>)</b>	0,920
<b>Test de Fisher F (valeur critique de F)</b>	32,9 ( $1,54 \cdot 10^{-07}$ )
<b>Paramètres de régression</b>	
	$a_i$
<b>ordonnée à l'origine</b>	2,280
<b>[BC_trafic]</b>	0,255
<b>[BC_bois]</b>	0,713
<b>[G]</b>	-0,453
<b>[BC_trafic]*[BC_bois]</b>	-0,137

Variables normalisées correspondantes: trafic= [BC\_trafic], combustion du bois= [BC\_bois], gradient thermique vertical= [G].

Les performances statistiques obtenues sont résumées dans le Tableau 22. L'utilisation des mesures optiques et du modèle aéthalomètre permet d'obtenir de meilleurs résultats statistiques par rapport à celles obtenues avec les données chimiques sur le site de Lanslebourg (Tableau 20, §2.1). L'ajustement de l'équation de régression est meilleure avec un coefficient de détermination  $R^2=0,920$ . Une bonne corrélation est donc observée entre les données mesurées et les données calculées par le modèle. La valeur de F (test de Fisher) est à présent du même ordre de grandeur que ceux obtenus à Passy et à La Léchère. La part de la variance expliquée est 33 fois plus importante que celle non expliquée. De plus, la valeur critique de F est très inférieure au seuil critique de 0,01%, ce qui indique que la relation mathématique est significative et n'est pas due au hasard. Les paramètres de la régression changent légèrement par rapport à la première optimisation à l'aide des traceurs chimiques. La différence la plus marquée se situe au niveau du paramètre  $a_1$  de la variable indépendante qui représente la source des émissions véhiculaires. La valeur  $a_1$  était de 0,027 pour l'équation optimisée avec la variable chimique (hopanes) et devient égale à 0,255 avec la

donnée du modèle « aéthalomètre » (BC\_trafic). Les émissions véhiculaires semblent donc être mieux prises en compte, ce qui confirme l'hypothèse d'une limite de quantification élevée des hopanes sur ce site qui fausse la dynamique réelle de cette source. La limite de détection de mesure optique étant plus basse, l'utilisation du [BC\_trafic] calculé par le modèle « aéthalomètre » permet potentiellement de se soustraire de ce problème analytique.

### 3.3. Contributions des sources de HAP à Lanslebourg

La figure 78 représente les résultats des contributions calculées des différentes sources de HAP à partir de l'équation de régression optimisée. La combustion du bois est la source majoritaire de HAP sur le site, avec une contribution moyenne de 72% durant l'ensemble de la période de prélèvements. Des maximums de 94% de contributions de la biomasse sont obtenus pour le 12 et 28 janvier 2013 estimés à partir de la variable [BC\_bois]. Ils correspondent exactement aux jours où les concentrations en traceurs spécifiques de la combustion du bois (lévoglucosan) sont maximales avec des concentrations de  $11,6 \mu\text{g.m}^{-3}$  et  $7,36 \mu\text{g.m}^{-3}$  respectivement. De plus, la dynamique des concentrations en lévoglucosan est en accord avec celle des contributions de la combustion du bois calculées par le modèle (courbe rouge, figure 78), ce qui valide la réalité physique de ce modèle mathématique sur ce site. La contribution moyenne des émissions véhiculaires est alors de 28% sur la période de mesures dont un maximum de 50% de contribution observé le 22 janvier.

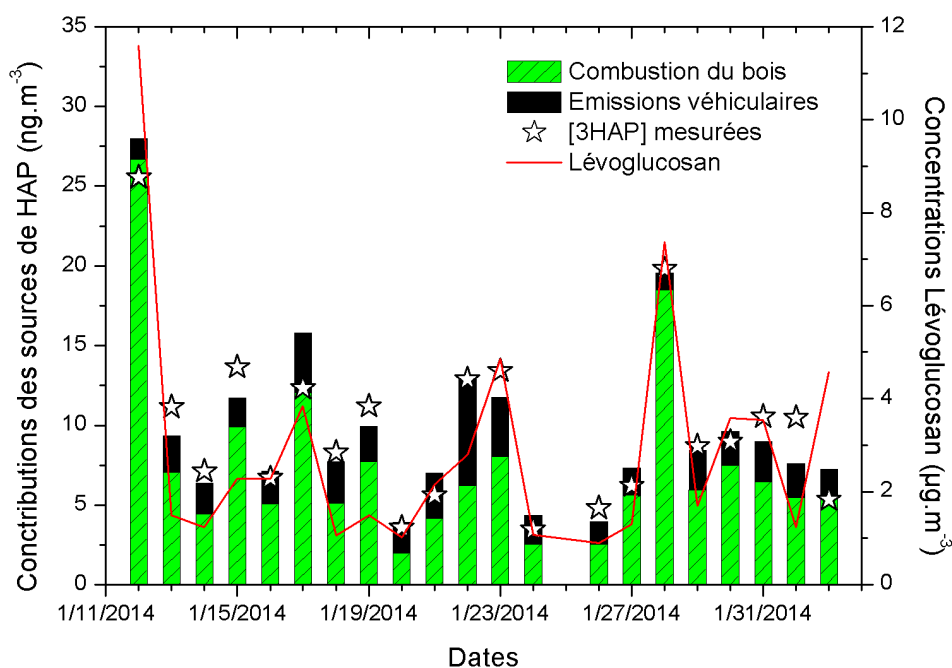


Figure 78 : Contributions des sources de HAP estimées par le modèle de régression intégrant des données de mesure optique du BC et dynamique des concentrations en Lévoglucosan sur le site de Lanslebourg en hiver 2014.

## D. Conclusions

La mise au point d'un modèle original de détermination des sources d'émissions de HAP a été présentée dans ce chapitre. Les modèles de régression permettent une grande liberté dans le choix des variables d'entrée utilisées. Dans notre étude, ils sont basés sur l'utilisation de données météorologiques et de traceurs organiques de sources comme les concentrations en lévoglucosan et en hopanes pour la combustion du bois et les émissions véhiculaires respectivement. Par rapport à la méthodologie initialement introduite par van Drooge et al. (2009) ([257]), une étape de normalisation a permis de mieux prendre en compte la grande variabilité des unités des variables utilisées. Ainsi, chaque variable indépendante d'entrée du modèle est transformée en des variables « réduites-centrées » par rapport à leurs écart type, permettant de les considérer avec le même poids mathématique dans la régression.

Les mesures de températures effectuées le long de différents transects alpins ont permis d'estimer les évolutions temporelles des gradients thermiques verticaux reflétant les stratifications thermiques de ces atmosphères de vallées pendant les périodes prélèvements. L'utilisation de ces gradients calculés comme variable de ce modèle de régression a été validée et a permis de mieux contraindre celui-ci par rapport aux dynamiques atmosphériques qui ne seraient pas dues à des dynamiques de sources mais simplement à des phénomènes météorologiques (inversions thermiques).

Sur l'ensemble des sites « ruraux exposés » de Passy et de La Léchère, le modèle de régression est significatif avec de très bons coefficients de détermination entre les concentrations en HAP mesurées et modélisées. La source majoritaire de ces composés organiques est clairement identifiée comme étant la combustion du bois en période hivernale, qui contribue à plus de 40% des concentrations en HAP mesurées dans l'Arve et la Tarentaise. La quantification d'hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés sur ces sites indique l'influence probable d'une source industrielle similaire à celle caractérisée finement dans le chapitre 3. L'utilisation du benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène comme variable d'entrée du modèle permet d'introduire la source industrielle spécifique : « industrie du carbone » et d'obtenir une information sur sa contribution. Visiblement cette source contribue de manière significative aux émissions de HAP dans les deux vallées de l'Arve (42%) et de la Tarentaise (27%) entraînant des concentrations importantes de HAP particulières certains jours.

L'application du modèle simultanément sur les sites proches de Passy et du Fayet a permis de vérifier son bon comportement et sa sensibilité vis-à-vis de proximité différente de source. Ainsi si les émissions véhiculaires ne contribuent pas fortement aux taux de HAP sur le site de fond de Passy, elles deviennent majoritaires avec une contribution moyenne de 49% sur le site de proximité véhiculaire du Fayet.

L'étude réalisée sur le site de Lanslebourg dans la vallée de la Maurienne a permis de mettre en évidence certaine limite du modèle apparaissant dans le cas de difficultés à quantifier correctement les traceurs moléculaires nécessaires comme variable d'entrée du modèle. En effet sur ce site, une mauvaise représentativité des hopanes comme traceurs chimiques de la source véhiculaire n'a pas permis de modéliser correctement la dynamique des concentrations en HAP. L'introduction d'autres variables indépendantes qui permettent la traçabilité des sources de combustion a été proposée comme alternative à ce problème. Les concentrations en carbone suie d'origine fossile ou de la biomasse déterminée par une

approche par aéthalomètre ont ainsi été utilisées avec succès dans le modèle de régression comme composés traceurs de source de la combustion du bois et des émissions véhiculaires à Lanslebourg. De bonnes performances statistiques du modèle de régression ont ainsi été obtenues et confirment l'importance de la combustion du bois en période hivernale avec une contribution moyenne en HAP d'environ 72%.

Ce type de méthodologie semble très intéressant pour l'estimation et la quantification des sources d'émission de HAP en vallées alpines. Grâce à sa simplicité d'utilisation et la grande liberté d'utilisation des variables d'entrée (mesures chimiques ou mesures optiques), il peut être envisagé une application plus vaste sur différents sites de mesures dans un but réglementaire. Le modèle permet de plus, de s'affranchir des difficultés rencontrées pour déconvoluer les sources de HAP par l'utilisation de modèle récepteur utilisé couramment pour l'étude des sources de PM. Ainsi le nombre d'échantillon à prendre en compte pour atteindre des performances statistiques correctes est bien plus faible que dans le cas d'une approche de type «Positive Matrice Factorization» (PMF) ([268]). Cette approche de régression conduit ainsi à proposer une reconstruction des concentrations de HAP par sources, alternative à l'approche « Chemical Mass Balance » (CMB) pour laquelle les sorties du modèle convergent difficilement vers des solutions fiables pour cette famille de composé sur ce type de sites de vallées.





# Chapitre 5 : Apport des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Soufrés (HAPS) aux méthodologies de type « modèle récepteur »

---



## Chapitre 5 : Apport des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Soufrés (HAPS) aux méthodologies de type « modèle récepteur »

<b>A. UTILISATION DU PROFIL CHIMIQUE INDUSTRIEL DANS LA METHODOLOGIE « CHEMICAL MASS BALANCE » (CMB) .....</b>	<b>174</b>
1. INTRODUCTION.....	174
2. APPLICATION AUX SITES « RURAUX EXPOSES » EN VALLEES ALPINES.....	174
2.1. <i>Approches qualitatives préliminaires au CMB</i> .....	175
2.1.1. Influence des sources de PM : sélection des profils « source ».....	175
2.1.2. Choix des composés traceurs pour l'optimisation du CMB .....	179
2.2. <i>Application de la méthodologie CMB</i> .....	180
2.2.1. Performances statistiques selon les profils utilisés .....	180
2.2.2. Convergence des sources de HAP .....	181
2.3. <i>Contributions des sources de PM et de HAP</i> .....	182
2.4. <i>Comparaison des différentes approches pour les sources de HAP en vallées alpines</i> ..	184
3. APPLICATION A UN SITE URBAIN : CAS DE LYON.....	187
3.1. <i>Variations saisonnières de la composition chimique des PM</i> .....	187
3.2. <i>Approches qualitatives préliminaires du CMB</i> .....	189
3.2.1. Influence des sources de PM : sélection des profils « sources » .....	189
3.2.2. Choix des composés traceurs.....	190
3.3. <i>Performances statistiques et contributions des sources</i> .....	191
<b>B. APPORT DES COMPOSES ORGANIQUES A LA METHODOLOGIE PMF: CAS DES HAPS .....</b>	<b>193</b>
1. DESCRIPTION DU SITE D'ETUDE DE LENS.....	193
1.1. <i>Spéciation chimique des particules prélevées</i> .....	193
1.2. <i>Diagnostic des sources de PM</i> .....	195
2. LA METHODOLOGIE ELEMENTS-TRACES METALLIQUES (ETM)/PMF .....	197
3. COMPARAISON ETM/PMF ET COMPOSES ORGANIQUES/PMF .....	198
3.1. <i>Optimisation du modèle Organiques/PMF</i> .....	198
3.1.1. Sélection des composés organiques.....	198
3.1.2. Performances statistiques du modèle .....	199
3.2. <i>Attribution des sources aux différents facteurs</i> .....	201
3.3. <i>Contribution des sources de PM</i> .....	203
<b>C. CONCLUSIONS .....</b>	<b>205</b>

## A. Utilisation du profil chimique industriel dans la méthodologie « Chemical Mass Balance » (CMB)

### 1. Introduction

La méthodologie CMB pour l'étude des sources de particules  $PM_{2.5}$  a été développée en détail dans le cadre de précédents travaux de thèse réalisés au LCME sur plusieurs sites en vallées alpines ([184]). Un certain savoir-faire était déjà présent au niveau du laboratoire sur ce type de déconvolution de source qui repose sur une méthodologie robuste d'optimisation des variables d'entrée de ce modèle. Le principe de résolution est rappelé succinctement dans le chapitre 1 (cf chapitre 1, partie B, § 2.2.1.). La qualité d'application de ce modèle est basée principalement sur deux optimisations qui sont : (a) le choix des profils de sources utilisés et (b) la sélection des composés chimiques définis comme composés traceurs dans le modèle. Ce modèle permet classiquement, de reconstruire les concentrations en carbone organique (OC) mesurées sur un site dit « récepteur ». Par extension et utilisation de la méthodologie développée au laboratoire (approche MM-CMB), il est possible de reconstruire la déconvolution des sources de PM. Cette méthodologie a été développée et largement utilisée dans le contexte des vallées alpines. Cependant, si ces travaux ont permis d'identifier l'influence majeure de la combustion de biomasse sur les concentrations de PM, ils ont également soulevé des questionnements concernant la mauvaise connaissance de certaines sources comme les sources industrielles.

De plus, la méthodologie CMB permet, dans une certaine mesure, de remonter aux contributions des sources d'espèces constituant cette matière organique notamment les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Or, la méthodologie précédemment mise en place (profils et composés traceurs sélectionnés), ne conduisait pas à des résultats satisfaisants pour cette famille de composés dans ce contexte de site de vallée. Les travaux présentés dans cette partie se proposent de lever les difficultés rencontrées grâce aux connaissances supplémentaires sur les sources d'HAP. Ainsi les objectifs sont donc :

- d'évaluer l'efficacité du profil industriel spécifié dans le chapitre 3, à représenter les émissions d'une industrie spécifique majoritaire des vallées alpines étudiées et de déconvoluer les sources de HAP par l'approche CMB. La proposition d'un profil industriel fiable de l'« industrie du carbone » pourra ainsi compléter la base de données de profils utilisables dans le CMB afin de permettre l'identification et la quantification de source supplémentaire.

- d'effectuer une intercomparaison sur les différents sites de vallées alpines de la déconvolution des sources d'HAP obtenue par le modèle de régression (MRNL) avec celle induite par cette nouvelle approche CMB.

- d'évaluer la réponse saisonnière du profil industriel dans le CMB sur un site aux caractéristiques d'émissions plus complexes en hiver et en été. Ce dernier point a été réalisé à partir d'échantillons prélevés sur le site urbain du réseau de mesure CARA de « Lyon centre », potentiellement influencé par une source industrielle similaire à celle de la vallée de l'Arve.

### 2. Application aux sites « ruraux exposés » en vallées alpines

Comme déjà précisé, la méthodologie CMB est appliquée aux sites « ruraux exposés » en vallées alpines, sur les mêmes données chimiques de prélèvement que ceux décrits en

détails dans le chapitre 4 (chapitre 4, partie C, §1). Brièvement, l'aérosol particulaire a été prélevé sur filtre avec un pas de temps de 24h sur les sites de Passy et Le Fayet dans la vallée de l'Arve et le site de La Léchère dans la vallée de la Tarentaise entre janvier et mars 2013. Les spéciations chimiques fines de ces échantillons ont été réalisées, dont les résultats sont détaillées dans le chapitre précédent (chapitre 4, partie C, §1.1.). Ces sites ont déjà été pour certains bien étudiés lors des campagnes intensives de 2010 ([184]). L'utilisation de ces échantillons permet alors de confronter la méthodologie CMB de déconvolution des sources de PM, précédemment introduite en 2010, avec une nouvelle approche qui prend en compte le profil industriel local proposé au chapitre 3.

Ces méthodologies CMB sont divisées en deux phases : l'une préliminaire permettant de choisir correctement les variables d'entrée du modèle (les profils et les traceurs de source) et la seconde qui consiste en l'exploitation des résultats du modèle optimisé pour estimer les sources d'émission de PM et par extension de composés organiques comme les HAP.

## 2.1. Approches qualitatives préliminaires au CMB

Le modèle CMB permet de décomposer un échantillon d'air ambiant en une combinaison linéaire des contributions relatives de chaque source. Le CMB nécessite l'utilisation de profils de sources spécifiques et la détermination de composés traceurs au sein de ces profils chimiques. Ils doivent être obligatoirement adaptés au site d'étude afin d'obtenir une qualité de modélisation optimale. Une étude préliminaire de l'influence des sources d'émissions de PM basée sur des approches qualitatives est donc nécessaire.

### 2.1.1. Influence des sources de PM : sélection des profils « source »

#### Influence des sources de combustion par approche ratio-ratio

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les approches ratio-ratio permettent d'évaluer l'influence des sources majoritaires vis-à-vis de certains composés chimiques (PM et HAP principalement). Dans cette étude, l'approche ratio-ratio a été appliquée afin d'évaluer les sources de combustion émettrices de particules sur les différents sites expertisés. Pour cela, des ratios de composés traceurs de la combustion comme les HAP ou plus spécifiquement de combustion des huiles (émissions véhiculaires...) comme les hopanes normalisés par le carbone élémentaire (EC) ont été utilisés. Ces deux approches ratio-ratio sont représentées Figure 79. L'approche ratio-ratio B(ghi)P/EC et IP/EC met en évidence l'influence de plusieurs sources de combustion dont la combustion du bois, les émissions véhiculaires et industrielles. Les points « échantillons » des différents sites en vallées alpines se distribuent le long de la ligne de mélange reliant les points sources des émissions véhiculaires en tunnel ([93]), la combustion de bois dur et tendre ([74]), les émissions de cokerie ([275]) et le point source « industrie du carbone » réalisé dans ces travaux. La source de combustion du bois semble impactée fortement l'atmosphère de ces vallées en accord avec la saison hivernale et les différentes études déjà réalisées sur ces sites ([184]). Les échantillons prélevés dans la vallée de l'Arve, à savoir le site de Passy et du Fayet, ont des valeurs de ratio HAP/EC plus élevées avec une dérive visible vers les points sources des émissions de l'industrie du carbone et de cokerie. La source industrielle semble avoir une influence plus forte sur ces sites que sur le site de la vallée de la Tarentaise. Les points du site de proximité trafic du Fayet sont légèrement décalés vers des valeurs d'IP plus faibles. Les

points semblent s'aligner sur la ligne de mélange (non représentée) entre les deux sources de combustion fossile : véhiculaires et industrielles.

Les ratios hopanes (HP3 et HP4) normalisés par l'EC permettent d'évaluer l'influence des différentes sources de combustion d'huile. Grâce à la mise en évidence des émissions d'hopanes par l'industrie du carbone similaire aux émissions de cokerie, il est possible de confirmer plus finement l'influence de ces sources de combustion fossile sur les atmosphères de vallées. Les points échantillons des sites « ruraux exposés » de Passy et La Léchère se distribuent le long d'une ligne de mélange fictive entre les points sources de l'industrie du carbone ou de cokerie ([275]), des émissions véhiculaires en tunnel ([93]) et des émissions des moteurs diesel ([219]). Mais les points sont principalement regroupés entre les deux points sources de l'industrie du carbone et des émissions véhiculaires. Seuls les points du site du Fayet se répartissent majoritairement entre les deux points sources des émissions véhiculaires en tunnel et diesel. Il est même constaté des valeurs de ratios plus élevées, qui tendent vers les émissions des essences catalysées et non catalysées ([206]). Ce qui confirme la typologie du site de proximité routière du Fayet.

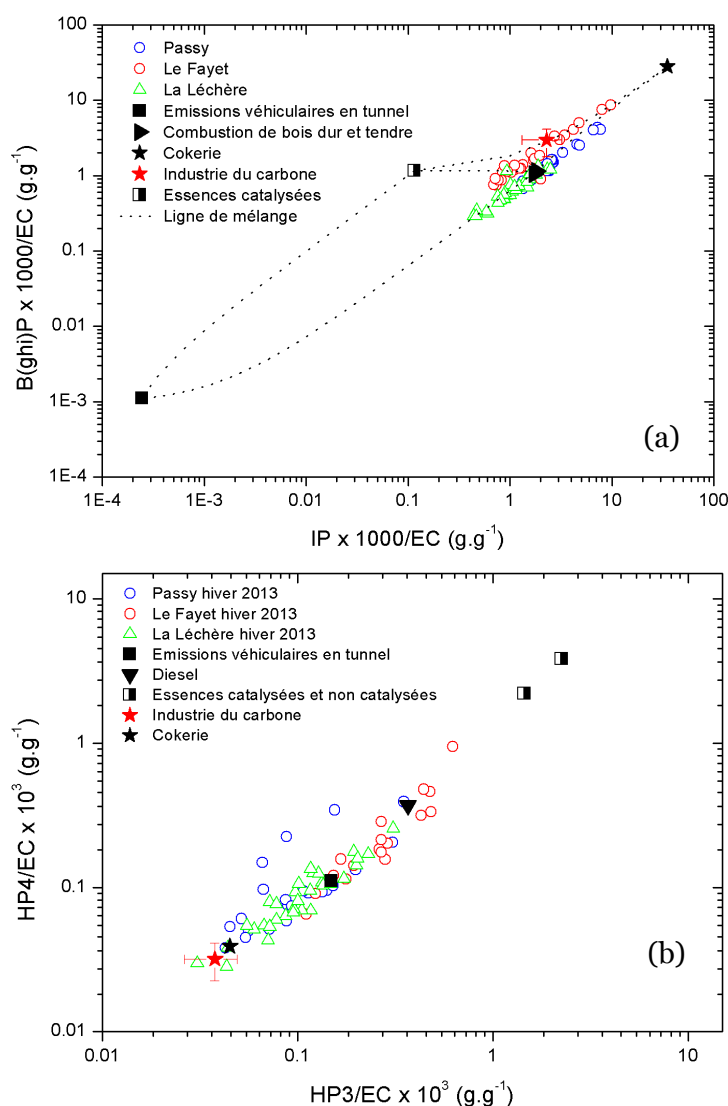


Figure 79 : Influence des différentes sources de combustion émettrice de PM au sein des vallées alpines par les approches ratio-ratio (a) HAP/EC et (b) Hopanes/EC. Réf. des points « source » : des émissions de cokerie ([162]), des émissions véhiculaires ([93], [142]), des émissions d'essences catalysées et non catalysées ([206]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).

A l'aide de ces approches qualitatives ratio-ratio, nous pouvons définir les sources d'indicateurs de combustion qui influencent majoritairement les atmosphères de la vallée de l'Arve à Passy et de la Tarentaise à La Léchère. Les sources majoritaires sont, potentiellement, la combustion de bois dur et tendre, l'industrie du carbone et les émissions véhiculaires.

#### Influence du type de bois brûlé par approche monotracteur

La méthodologie CMB s'appuie sur le choix initial de profils chimiques des sources. Les profils chimiques de la source industrielle et véhiculaire sont bien définis mais par l'approche précédente, il apparaît difficile de distinguer les types de combustible de biomasse utilisés. Une approche semi-quantitative « monotracteur » est donc proposée, comme cela a été préconisé dans les travaux de Christine Piot (2011) ([184]), pour expliciter clairement le type de profil de combustion de bois à utiliser.

Les points « sources » de combustion de la biomasse définis par l'approche ratio-ratio, ne prennent pas en compte le type de combustible brûlé (bois dur ou bois tendre) en raison du manque de résolution des différentes combustions de biomasse par cette approche (bois dur, bois tendre, déchets verts...). Or les signatures chimiques de chacune de ces combustions peuvent être différentes en fonction de la nature et de la qualité de bois brûlé. Dans la littérature, il est proposé une approche « monotracteur » ([221]) basée sur les différences de signatures, qui permet de différencier principalement les émissions de combustion de deux familles d'essence de bois selon leurs densités : les feuillus durs (chêne, hêtre, bouleau ...) et les bois résineux tendres (épicéa, mélèze, sapin, peuplier...). Cette différence est principalement marquée par une variation du ratio entre le lévoglucosan et un de ces isomères : le mannosan. Le ratio Lévo/Manno est visiblement plus faible pour la combustion de bois tendre que celle de bois dur. La formule proposée dans la littérature par Schimdl et al. (2008) ([221]), qui utilise cette différence de ratio, ne prend pas en considération la quantité de carbone organique qui varie selon la nature du bois brûlé. Afin de mieux prendre en compte les contributions des combustions de bois dur et tendre à l'OC, il a été proposé une adaptation de cette approche à partir des concentrations en Lévo-glucosan et en Mannosan ([184]). Ces équations sont décrites en détails dans le chapitre 1 (chapitre 1, Partie A, §2.2.6.). Leur application aux échantillons collectés dans notre étude conduit aux résultats présentés par la Figure 80. Le type de bois majoritairement brûlé est un bois dur dans les vallées alpines de la Tarentaise et de l'Arve avec une proportion de bois dur de plus de 97% pour ces deux vallées. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus en 2010<sup>28</sup> dans la vallée de l'Arve et dans la vallée de la Maurienne qui étaient respectivement de 97% et 55% de brûlage de bois dur. Ce constat est en accord avec les essences de bois majoritairement brûlés en France qui sont le hêtre et le chêne. Ces essences sont essentiellement brûlées sous forme de bois bûche ou granulés pour le chauffage résidentiel<sup>29</sup>.

La vallée de la Maurienne avec le site de Lanslebourg semble avoir une signature chimique en traceurs de la combustion du bois particulière. En effet, la proportion de bois tendre brûlé est supérieure aux autres vallées alpines avec un pourcentage moyen de

---

<sup>28</sup> Rapport de fin d'étude réalisée en mars 2011 par Air Rhône-Alpes intitulée: « état des lieux de la qualité de l'air et l'impact du brûlage du bois sur la commune de Lanslebourg Mont-Cenis » et téléchargeable à l'adresse internet : <http://www.air-rhonealpes.fr/>

<sup>29</sup> Rapport final du programme ADEME « Le bois-énergie » réalisé entre 2000 et 2006 et en libre accès sur internet à l'adresse : <http://www2.ademe.fr/>

contribution qui atteint 37% en moyenne annuelle. Une évolution saisonnière de cette proportion est notée avec un maximum observé en automne autour de 70%. Cette spécificité a déjà été observée ultérieurement lors de campagnes de prélèvements réalisées durant l'année 2010<sup>30</sup>. Elle peut être expliquée par la pratique traditionnelle de l'affouage (récupération des bois communaux) encore appliquée sur la commune de Lanslebourg. Celle-ci entraîne une utilisation importante, comme bois de chauffage, de la ressource forestière locale essentiellement constituée d'épicéa correspondant à un bois tendre.

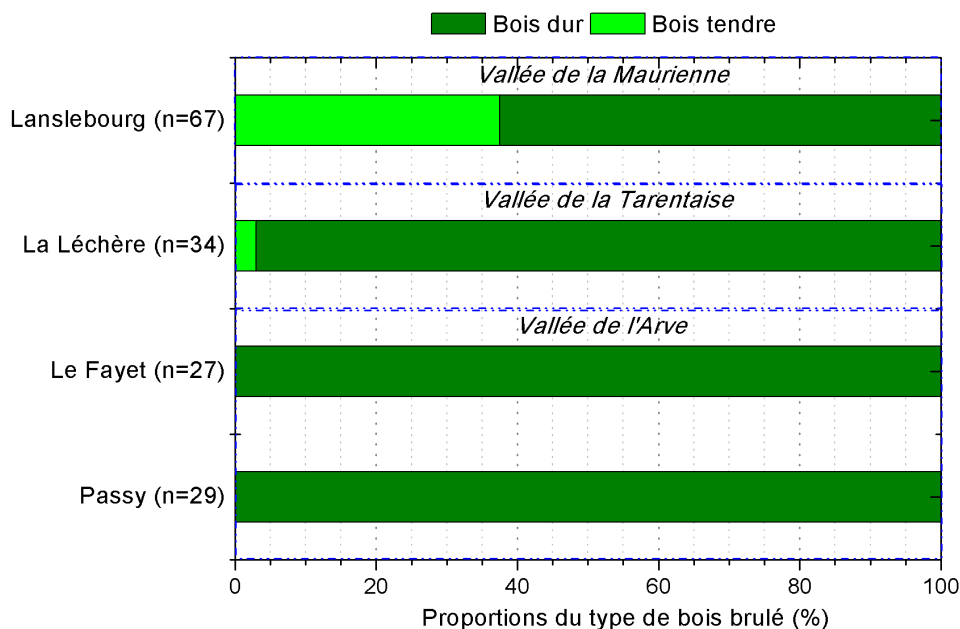


Figure 80 : Proportions de bois dur et tendre brûlés, estimées par l'approche monotracteur sur les sites de vallées en période hivernale ; l'indice *n* étant le nombre d'échantillons pris en compte.

Ces études qualitatives préalablement appliquées à la méthodologie CMB nous ont permis de mieux connaître les différentes sources qui influencent les concentrations de PM sur les divers sites étudiés. Il est alors possible de sélectionner les profils de source correspondants les plus pertinents pour chaque site d'étude. Au vu des différents résultats, les profils sélectionnés sont :

- VEH09 : le profil des émissions véhiculaires directes mesurées en tunnel par El Haddad et al. (2009) ([93]).
- BBAHW : le profil de combustion de bois dur proposé par Fine et al. (2004) ([74]) pour les vallées de l'Arve et de la Tarentaise. En Maurienne, un profil composite spécifique est constitué, prenant en compte la particularité des essences de bois brûlés à Lanslebourg. Ainsi sur ce site, des profils de combustion, qui mélangent les émissions de bois dur et tendre dans des proportions variables issues des mesures de Fine et al. (2004), sont construits pour chaque saison pour l'optimisation saisonnière du CMB<sup>31</sup>.

<sup>30</sup> Rapport de fin d'étude réalisée en mars 2011 par Air Rhône-Alpes intitulée: « état des lieux de la qualité de l'air et l'impact du brûlage du bois sur la commune de Lanslebourg Mont-Cenis » et téléchargeable à l'adresse internet : <http://www.air-rhonealpes.fr/>

<sup>31</sup> Rapport final ADEME sur l'« évaluation des impacts sur la qualité de l'air des actions de modernisation du parc d'appareils de chauffage au bois à Lanslebourg (Lanslebourg2) Juin 2014



- IND12 : le profil industriel constitué lors du chapitre 3 est aussi utilisé afin d'obtenir une information sur l'influence de l'« industrie du carbone » qui peut contribuer aux concentrations de PM et de HAP mesurées sur ces sites « ruraux exposés ».

#### 2.1.2. Choix des composés traceurs pour l'optimisation du CMB

La résolution du système d'équation du CMB s'appuie sur un petit nombre de composés traceurs choisis parmi les espèces qui constituent les profils sélectionnés. Ces composés doivent être des traceurs ou indicateurs de sources tels que les hopanes pour les émissions véhiculaires ou encore les monosaccharides anhydres, traceurs de la combustion de biomasse. Ces composés sélectionnés doivent être stables dans l'atmosphère et se trouver essentiellement en phase particulaire afin que leurs contributions au carbone organique (OC) lors de la résolution, ne dépendent pas de processus d'évolution chimique ou d'artéfacts de prélèvement mais uniquement de processus d'émission. Pour obtenir la meilleure résolution, il est nécessaire qu'une valeur de concentration, même nulle, soit indiquée pour ces composés dans chaque profil de source sélectionné. Les traceurs les plus pertinents pour les profils de source de la combustion du bois et des émissions véhiculaires ont déjà été définis dans les travaux de thèse de Christine Piot ([184]) sur l'application de cette méthodologie aux vallées alpines. Ces composés sont les monosaccharides anhydres comme traceurs des émissions de la combustion de biomasse ; les hopanes et le carbone élémentaire comme traceurs des émissions véhiculaires ou encore les HAP majoritairement particulaires, indicateurs des émissions de combustion.

Pour le profil industriel défini au chapitre 3 (chapitre 3, partie C, §2.2) les composés traceurs sélectionnés sont les alcanes à chaîne carbonée supérieure à 25 atomes de carbones qui sont essentiellement particulaires et les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés dont le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène est le composé majoritaire en phase particulaire. A noter, que les alcanes du profil industriel présentent une prédominance pour les composés à nombre de carbone impair. Cette spécificité n'est pas unique à ce type de source et peut être rencontrée dans les émissions naturelles des végétaux et de la combustion de gaz naturel ([208]) par exemple.

Au final, le nombre de composés sélectionnés doit être un juste équilibre entre un nombre minimal afin de ne pas rendre trop complexe le système d'équation et un nombre suffisant qui permet de discriminer les profils de sources entre eux. Prenant en considération ces réflexions, les espèces chimiques choisies comme composés traceurs sont les suivantes :

- le carbone élémentaire (EC), marqueur des combustions fossiles comme les émissions véhiculaires ;
- deux hopanes :  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Norhopane (HP3) et  $17\alpha(\text{H}),21\beta(\text{H})$ -Hopane (HP4), traceurs spécifiques largement utilisés comme marqueurs des émissions véhiculaires ;
- 3 alcanes contenant de 29 à 31 carbones (C29, C30 et C31), marqueurs d'un type d'émissions qui sont, dans notre cas, les émissions industrielles liées à la combustion de gaz naturel par les fours de cuisson;
- 4 HAP : le benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P), le benzo(b)fluoranthène (B(b)F) et le benzo(k)fluoranthène (B(k)F) et enfin l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP), marqueurs de la combustion ;
- le lévoglucosan (Levo), marqueur spécifique de la combustion de la biomasse ;
- le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BT1), marqueur spécifique des activités industrielles comme l'« industrie du carbone » (anode de graphite, électrometallurgie,...).

## 2.2. Application de la méthodologie CMB

Pour rappel et en référence avec le chapitre 1, le modèle CMB estime la concentration d'une espèce chimique  $i$  mesurée sur le site d'étude  $k$  (récepteur) émise par la source  $j$  en résolvant un système d'équations de manière itératives.

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} \cdot a_{ij} \cdot S_{jk}$$

Ces équations sont constituées des bilans de masse de chaque espèce définie comme traceur de source. Elles se décomposent en plusieurs combinaisons linéaires des profils de source sélectionnés, optimisées indépendamment pour chaque échantillon. D'où, l'importance de choisir correctement ces paramètres par les méthodes qualitatives précédemment détaillées.

### 2.2.1. Performances statistiques selon les profils utilisés

Une fois les différents paramètres d'entrée sélectionnés, la méthodologie CMB peut être appliquée sur les échantillons des différents sites de vallées alpines. La validation des estimations de l'approche CMB s'effectue dans un premier temps par rapport à la bonne qualité de reconstruction du carbone organique (OC) de chaque échantillon. Pour cela, il est nécessaire d'évaluer le coefficient de corrélation entre les concentrations en OC modélisées et mesurées. L'estimation est considérée comme fiable lorsque ce coefficient est supérieur à 0,8 et que le chi-square est inférieur à 4.

Afin de pouvoir évaluer l'apport du profil industriel proposé, un comparatif des sorties du modèle a été fait avec l'utilisation du profil correspondant aux émissions de gaz naturel issues des mesures réalisées par Rogge et al. (1993) ([208]). Ce profil avait été introduit dans les travaux réalisés en 2010 afin d'essayer de mieux contraindre les sources de HAP et d'obtenir une information sur la contribution des sources industrielles. En 2010, l'hypothèse qui a justifié l'utilisation de ce profil était que l'industrie visée (industrie spécifiée dans le chapitre 3 : SGL carbon) fonctionne avec des fours de cuisson alimentés aux gaz naturel. Cette hypothèse était en première approximation valable. Elle a été confirmée dans ces travaux, par la similitude des profils chimiques de composés comme les  $n$ -alcane entre les échantillons en champ proche industriel et les émissions de gaz naturel (cf chapitre 3, partie B, §2.3.1.).

Dans le Tableau 23 sont résumées les performances statistiques obtenues par le modèle CMB pour l'estimation de l'OC selon les combinaisons de profils de source utilisées. Les résultats sont légèrement améliorés avec l'utilisation du profil industriel IND12 par rapport au profil des émissions de gaz naturel NGC93. La convergence du modèle est meilleure avec une reconstruction moyenne des concentrations en OC plus élevées pour les 3 sites d'étude.

Tableau 23 : Performances statistiques obtenues par rapport à l'OC en utilisant différents profils industriels dans le CMB en vallées alpines.

Sites	Profils utilisés				Résultats	
	BBAHW	VEH09	NGC93	IND12	% de convergence	% OC reconstruit
Passy (vallée de l'Arve)	X	X	X		92	109 ± 40
	X	X		X	94	129 ± 52
Le Fayet (vallée de l'Arve)	X	X	X		93	70 ± 16
	X	X		X	93	84 ± 19
La Léchère (vallée de la Tarentaise)	X	X	X		93	66 ± 9
	X	X		X	96	111 ± 50

Les résultats obtenus avec le profil industriel semblent s'être améliorés par rapport à la méthodologie mise en place en 2010. Mais afin de confirmer le vrai avantage de ce profil IND12 dans la méthodologie CMB, il est nécessaire de regarder de manière plus large les performances statistiques obtenues pour d'autres espèces cibles qui sont, dans notre cas les hydrocarbures aromatiques polycycliques.

#### 2.2.2. Convergence des sources de HAP

Le Tableau 24 montre les résultats obtenus par le CMB pour l'estimation d'autres espèces chimiques comme l'OM, l'EC, les PM ou encore les HAP. L'estimation des concentrations de la matière organique (OM) a été réalisée en multipliant les concentrations d'OC par un facteur de conversion OM-OC pour chacune des sources identifiées dans le modèle. Les facteurs OM-OC appliqués ici sont ceux utilisés dans la littérature, à savoir 1,2 pour les émissions véhiculaires, les émissions du gaz naturel et de l'industrie ([2], [91], [159]) et 1,7 pour la combustion de biomasse ([184], [194]). Les concentrations d'OM mesurées sur les 3 sites de vallées sont obtenues en utilisant un facteur de 1,78 en accord avec la méthodologie CMB mise en place lors des études précédentes de 2010 ([184]). De même les concentrations de PM sont calculées en effectuant un bilan de masse de la part des sources primaires pour toutes les espèces majoritaires des PM (sulfates, nitrates, ammonium et EC). Les concentrations en EC et en HAP présents dans chacun des profils de source d'entrée sont quant à elles, directement accessibles dans les différents résultats du modèle.

Outre le fait d'une légère amélioration des performances statistiques du CMB, l'utilisation du profil IND12 permet d'améliorer les concentrations estimées de l'ensemble des espèces chimiques mais aussi de faire converger le modèle pour des espèces organiques cibles comme les HAP. En effet, avec la méthodologie utilisant le profil NGC93, il n'a pas été possible de remonter aux sources d'émission de HAP par la méthodologie CMB car celle-ci ne convergeait pas. Cette divergence pour les composés type HAP avait déjà été mise en évidence et était expliquée par les trop faibles parts des concentrations en HAP dans les profils de source utilisés (VEH06, BBAHW et NGC93) qui ne permettaient pas d'expliquer les concentrations observées. En regardant plus finement le profil « industrie du carbone », les ratios B(bf)F, B(e)P, IP et B(ghi)P normalisés par l'OC (cf chapitre 3, partie C, §2.2.) sont plus élevés d'un facteur 10 et  $1.10^5$  par rapport à ceux du profil de combustion du bois et des émissions véhiculaires. Les ratios HAP/OC de l'industrie sont proches de ceux obtenus pour le profil d'émission de gaz naturel. Mais ce dernier n'est pas complet. Seuls le B(bk)F et l'IP

ont été quantifiés ne permettant pas d'expliquer correctement les concentrations en HAP. Le profil industriel semble plus complet et donc mieux adapté pour la déconvolution des sources de HAP avec la méthodologie CMB.

Tableau 24 : Résultats obtenus par le CMB pour l'estimation des concentrations d'OM, d'EC, de PM et d'HAP sur les sites en vallées alpines en période hivernale.

Sites	Profil utilisé	Performances statistiques		Concentrations estimées/ concentrations mesurées (%)			
		R-square	chi-square	OM	EC	PM	HAP
Passy (vallée de l'Arve)	<b>NGC93</b>	0,92	1,34	113	80	64	-
	<b>IND12</b>	0,94	1,17	133	119	78	78
Le Fayet (vallée de l'Arve)	<b>NGC93</b>	0,93	2,05	56	105	31	-
	<b>IND12</b>	0,93	1,14	82	138	51	88
La Léchère (vallée de la Tarentaise)	<b>NGC93</b>	0,94	1,69	78	68	32	-
	<b>IND12</b>	0,96	0,82	103	92	43	88

### 2.3. Contributions des sources de PM et de HAP

Les résultats de la méthodologie CMB obtenus pour la déconvolution des PM sont présentés en ANNEXE 9 de ce travail. Sur les deux sites « ruraux exposés » de La Léchère et de Passy, la combustion du bois constitue la source majoritaire de particules (PM<sub>10</sub>) sur la période étudiée de janvier à mars 2013. Cette contribution atteint une valeur moyenne de 54% dans la vallée de l'Arve et seulement de 31% en Tarentaise. Cette forte contribution de la combustion du bois obtenue dans la vallée de l'Arve est proche de celle déjà mises en évidence par des travaux antérieurs dans cette vallée ([184]) qui était en 2010 de 58%. L'industrie du carbone contribue entre 4 à 6% des concentrations de particules sur les deux vallées. Le site de La Léchère semble plus fortement impacté par les émissions véhiculaires directes avec une contribution moyenne de 10% alors qu'elle n'est que de 4% à Passy. De même, la contribution du sel de route calculée par les approches monotracteur (MM) décrite en détail dans les travaux de Christine Piot ([184]), est plus élevée (5%) à La Léchère que sur le site de Passy (2%). Ceci peut s'expliquer par la typologie du site en Tarentaise dont la composition chimique des particules apparaît plus fortement impactée par des émissions de combustion liées au trafic. Cette particularité a déjà été discutée précédemment et semble être confirmée par la méthodologie CMB (cf chapitre 4, partie C, §1.1.1.). Les proportions de source de composés organiques non identifiées par le CMB sont similaires entre les deux vallées et avoisines les 15 à 16%. La méthodologie CMB a été appliquée sur le site du Fayet et semble donner des résultats cohérents avec le changement évident de typologie de site. La source de « sel de route » devient très marquée pour les contributions de PM (6%) alors que la contribution moyenne de la source véhiculaire reste similaire à celle calculée à Passy autour de 6%.

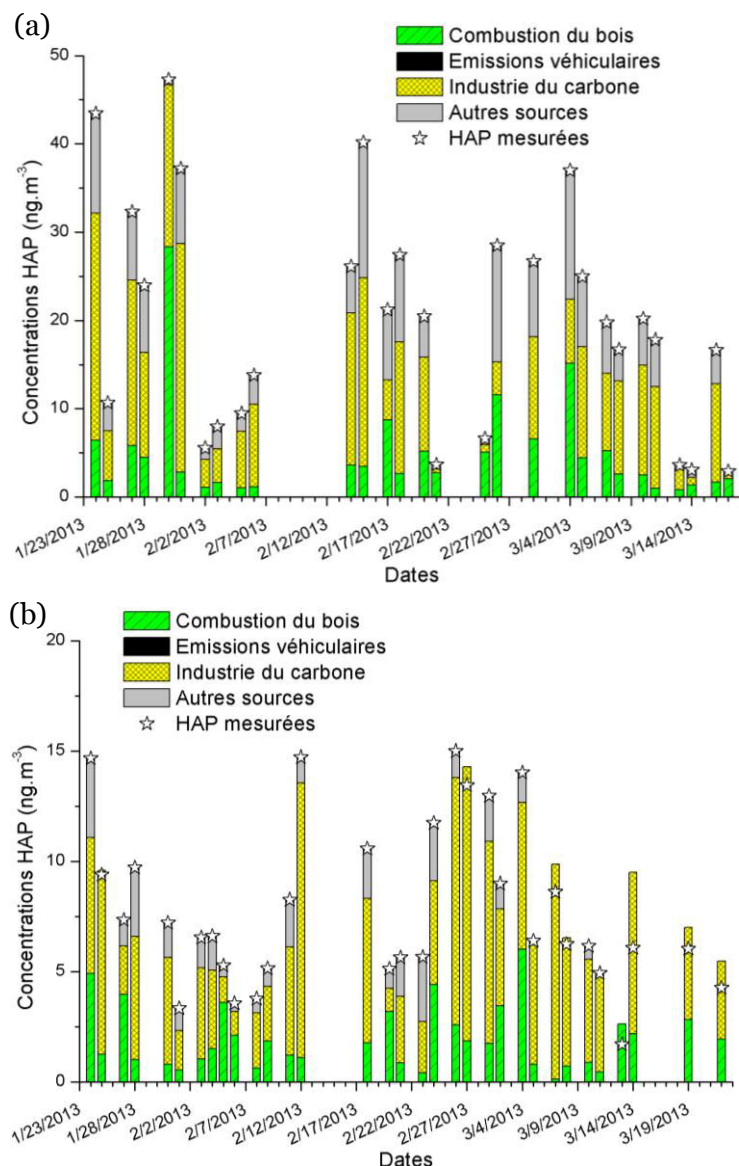


Figure 81 : Résultats des contributions des sources de HAP calculées par le modèle CMB pour les sites de (a) Passy et de (b) La Léchère.

A partir de la méthodologie CMB optimisée pour les sources primaires du carbone organique, il est possible de remonter aux contributions de chaque espèce chimique présentes dans les profils de source. Comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation du profil industriel IND12 a permis de faire converger le modèle pour les composés de type HAP sur les différents sites de vallées alpines. Les contributions des sources calculées par la méthodologie CMB sont représentées sur la figure 81 pour les sites de Passy (a) et La Léchère (b). Ces contributions sont obtenues en effectuant la somme des concentrations en HAP estimées pour chaque source : combustion du bois, émissions véhiculaires et industrie du carbone. La part non expliquée des concentrations de HAP observées est définie comme « autres sources » dans cette représentation.

Au niveau des sources de HAP, les contributions sont différentes par rapport à celles des sources de PM en raison de la plus grande diversité de source d'émission de particules. L'industrie du carbone contribue majoritairement aux concentrations de HAP mesurées au sein des atmosphères de ces deux sites. Une contribution moyenne d'environ 50% est calculée dans la vallée de l'Arve et atteint une valeur supérieure à 58% de contribution en

Tarentaise pour cette source. La source de combustion du bois arrive en seconde position avec des contributions moyennes de 32% et 24% respectivement. Il est noté que la méthodologie CMB ne reconstruit pas de contribution des émissions véhiculaires pour les HAP quel que soit le site « rural exposé » considéré. Il semble que la part de HAP dans le profil des émissions véhiculaires (VEH09) soit trop faible par rapport aux autres profils sources. Ce profil n'est donc pas utilisé pour reconstruire les concentrations en HAP par le modèle CMB. Les résultats de la déconvolution des sources de HAP par le CMB sur le site de proximité routière du Fayet sont présentés ci-dessous et confirme cette hypothèse. Le modèle CMB n'arrive pas à optimiser la résolution des équations de bilan de masse des HAP en incluant le profil VEH09. Ceci peut indiquer un problème de représentativité de ce profil réalisé sur le parc de véhicule léger qui ne correspond pas nécessairement à celui présent dans les vallées alpines. Des essais ont été réalisés avec un profil (DMD99) des émissions de camions diesel ([219]), car comme nous l'avons vu dans les approches qualitatives ratio-ratio hopanes/EC, les points « échantillons » du Fayet se répartissent entre les points sources véhiculaires en tunnel et les émissions des moteurs diesel (cf partie A, §2.1.1.). Ces essais n'ont pas été concluants avec une plus mauvaise optimisation du carbone organique et aucunes améliorations des contributions véhiculaires pour les sources d'émission de HAP.

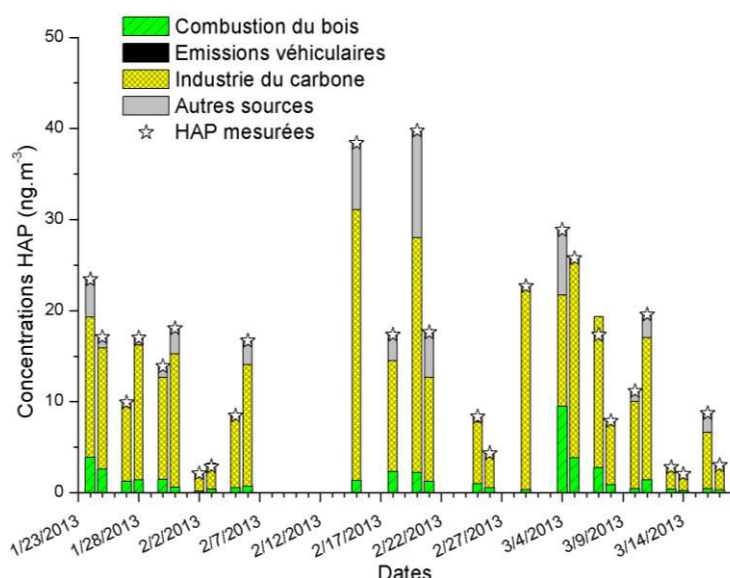


Figure 82 : Résultats des contributions des sources de HAP calculées par le modèle CMB pour le site de proximité routière du Fayet.

De la même manière que pour le site de Passy, la source « industrie du carbone » contribue très majoritairement aux concentrations de HAP sur ce site avec une contribution moyenne de 74%. La combustion du bois est alors minoritaire avec 10% des concentrations moyennes en HAP.

#### 2.4. Comparaison des différentes approches pour les sources de HAP en vallées alpines

Plusieurs méthodologies d'estimation des sources de HAP ont été présentées dans les chapitres précédents à savoir une approche simplifiée « monotracteur » (MM) (cf chapitre 3, partie C, §2.1.) et un modèle de régression non linéaire (cf chapitre 4, partie A) qui s'appuient toutes les deux sur des concentrations de traceurs chimiques de source. Ces méthodologies ont été inter-comparées avec la méthodologie CMB sur les sites de vallées alpines de Passy et

La Léchère afin d'évaluer la cohérence de ces différentes approches vis-à-vis des sources de HAP. En raison des différents questionnements soulevés sur l'utilisation des hopanes comme traceur univoque des émissions véhiculaires et de l'impossibilité à reconstruire les contributions de cette source par le CMB, ces comparaisons ne prennent pas en compte les émissions véhiculaires. En effet, cette part non reconstruite difficilement attribuable aux émissions véhiculaires car elle n'est pas corrélée ( $R^2 < 0$ ) avec les émissions véhiculaires calculées par les autres méthodologies. Seules les contributions de la source de combustion du bois et de l'« industrie du carbone » ont été considérées. La Figure 83 met en lumière les différentes corrélations entre les déconvolutions de ces sources par chacune des méthodes (MM et CMB) en fonction de la méthodologie de régression non-linéaire pour la vallée de l'Arve. Cette même représentation est présentée en ANNEXE 10 pour la vallée de la Tarentaise. De bonnes corrélations ( $R^2 > 0,93$ ) sont obtenues généralement pour l'estimation des contributions de la source industrielle quelles que soient les méthodes utilisées. Une différence pour la vallée de la Tarentaise, est à noter avec une sous-estimation par le modèle de régression de cette source avec des coefficients de pente différents de 1 (2,1 pour le CMB et 1,5 pour l'approche MM). En règle générale, une plus grande variabilité des résultats est obtenue avec la source de combustion du bois selon la méthodologie utilisée sur les deux vallées. La méthodologie de régression linéaire est cohérente avec l'approche « monotracteur » car ces deux approches se basent uniquement sur les concentrations en BNT(2,1). Des écarts plus notables sont constatés avec l'approche CMB pour certains échantillons où les concentrations en HAP sont faibles et les ratios Lévo/OC plus élevés. Le modèle CMB attribue donc plus facilement à la source de combustion du bois les concentrations de HAP de ces échantillons précis. Mais ces points de divergences restent minoritaires. Les dynamiques des contributions de ces deux sources restent très similaires pour les différentes méthodologies utilisées.

Les contributions moyennes de chacune des sources sont représentées Figure 84 et montrent une bonne cohérence dans la vallée de l'Arve mais une variabilité plus forte à La Léchère. Les contributions calculées dans la vallée de l'Arve sont très proches quelle que soit la méthode utilisée. Mais au regard des deux vallées une tendance pour l'estimation de la source industrielle se dessine. Les contributions moyennes de cette source calculées par le modèle de régression apparaissent légèrement plus faibles que pour les deux autres méthodologies. A l'inverse, le CMB calcule des contributions généralement plus élevées. Cette tendance ne se retranscrit pas pour la source de combustion du bois. Les valeurs moyennes semblent généralement en accord selon chacune des méthodologies par rapport à la source industrielle dans la vallée de l'Arve. En Tarentaise, l'impact plus important des émissions véhiculaires peut expliquer la plus grande variabilité des contributions de la source industrielle. En effet, comme nous l'avons vu, cette source industrielle est aussi émettrice d'hopanes qui sont utilisés comme composés traceurs dans l'optimisation des profils au sein du CMB. Il peut alors exister un biais pour ces composés vis-à-vis de leur origine dans l'atmosphère. Ces composés sont présents dans les deux profils IND12 et VEH09. Ainsi, en raison de la faible proportion de HAP dans le profil VEH09, il peut y avoir une attribution de la part véhiculaire à la source industrielle ayant pour conséquence une surestimation des contributions de la source industrielle par le modèle CMB.

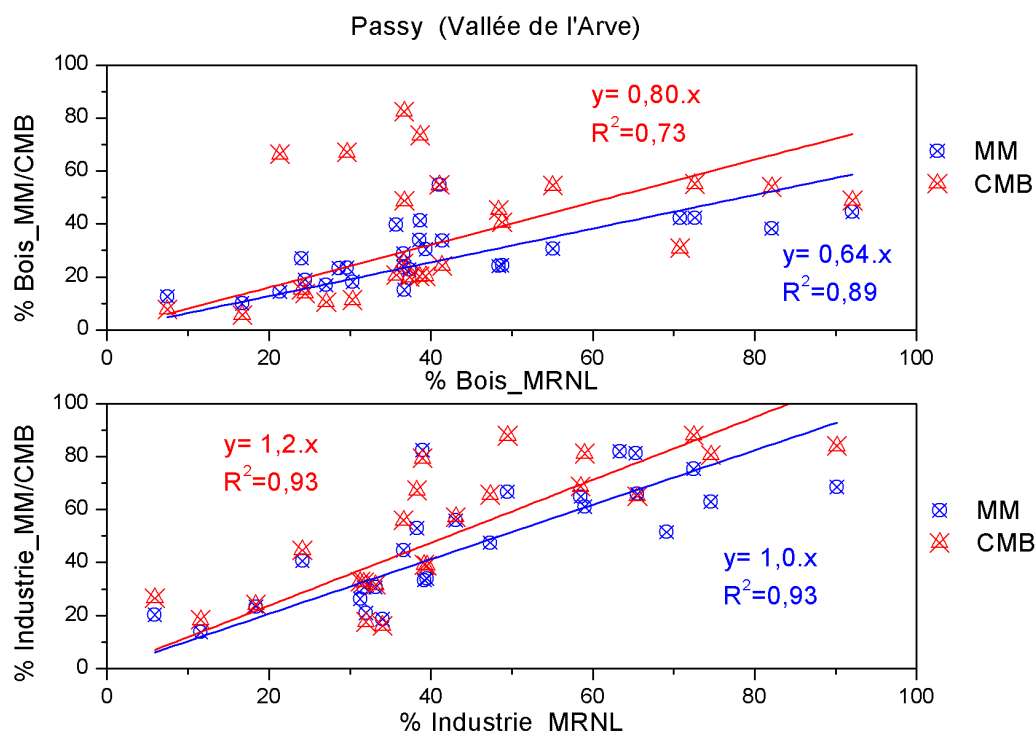


Figure 83 : Comparaison des contributions de la combustion du bois (haut) et de l'industrie (bas) calculées à partir des différentes approches : monotraceur (MM), bilan de masse (CMB) et modèle de régression (MRNL) pour le site de mesure de Passy.

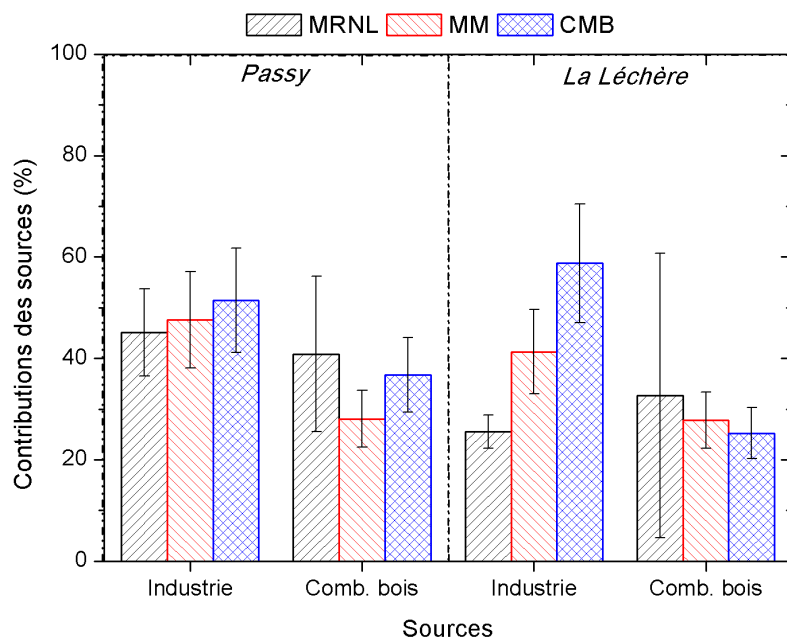


Figure 84 : Contributions moyennes pour les sources « industrie du carbone » et « combustion du bois » obtenues sur chaque site selon la méthodologie utilisée.

En résumé, la plupart des méthodologies d'estimation des sources semblent cohérentes en prenant avec précaution les résultats du CMB pour la part non reconstruite des émissions véhiculaires sur des sites en proximité routière (La Léchère). La source d'émission industrielle de HAP spécifiée au chapitre 3, qui est présente dans ces deux bassins industriels de vallées, apparaît comme une source majoritaire ou équivalente à l'impact qu'à la combustion du bois pour ces composés. Le profil industriel et les traceurs type HAPS



permettent d'estimer correctement l'impact de ce type d'industrie (industrie du carbone) sur un site récepteur.

### 3. Application à un site urbain : cas de Lyon

Les résultats précédents ont été obtenus uniquement sur une période hivernale dans des sites particuliers que sont les vallées alpines, vis-à-vis des sources majoritaires d'émission et de la réactivité photochimique. Il apparaît nécessaire d'évaluer le comportement de ce profil et par extension des composés traceurs HAPS sur des sites impactés par une diversité de sources d'émission plus complexes et de réactivités atmosphériques diverses. Ceci afin de confirmer la robustesse de ce profil et des traceurs vis-à-vis d'une possible dégradation dans l'atmosphère en période estivale.

Des échantillons du programme CARA « caractérisation chimiques des particules » ont pu être récupérés avec l'accord du laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA). Ce dispositif pérenne de surveillance de la qualité de l'air est basé sur la spéciation chimique d'échantillons de particules prélevées sur filtre en plusieurs points du dispositif national. Le site de mesure de « Lyon centre », instrumenté par Air Rhône-Alpes (ex COPARLY) depuis 2007, fait partie de ce dispositif. Ce site a été sélectionné dans le cadre de ces travaux de thèse car, des études antérieures ont mis en évidence l'influence d'une source industrielle similaire à celle présente au sein des vallées alpines<sup>32</sup>. Effectivement, une usine de fabrication d'électrodes en carbone graphite est répertoriée au sein de la zone industrielle voisine (Vénissieux-village). En 2012 cette activité était l'une des principales sources émettrices de HAP de la région Rhône-Alpes avec 2160<sup>33</sup> kg de HAP/an. Le site de « Lyon centre » apparaît comme idéal pour l'étude de la robustesse du profil industriel avec une typologie de site de fond urbain (diversité de source) et un suivi journalier permettant de sélectionner des échantillons d'été (réactivité photochimique) et d'hiver (pic de particules). Les filtres d'hiver correspondent à une série de 15 prélèvements (de janvier à mars 2012) durant lesquelles de fortes concentrations journalières en PM ont été observées avec un maximum de 70  $\mu\text{g.m}^{-3}$  le 23 février 2012. Les échantillons d'été (de mai à juin 2012) ont, quant à eux, été sélectionnés pendant une période de forte activité photochimique avec les concentrations en ozone mesurées les plus importantes de l'année 2012 ( $[\text{O}_3]_{\text{max}}=95 \mu\text{g.m}^{-3}$ ).

#### 3.1. Variations saisonnières de la composition chimique des PM

La spéciation chimique fine saisonnière des particules prélevées sur le site de « Lyon centre » est présentée sur la Figure 85. Les ratios de conversion OM/OC utilisés sont respectivement de 1,7 en hiver ([71]) et de 1,4 en été ([255]) en accord avec les préconisations de la littérature sur un site de fond urbain. L'évolution saisonnière de la composition chimique globale des PM est cohérente. La fraction majoritaire des PM en hiver est la fraction ionique avec environ 40% de la masse des PM. Cette fraction est classiquement dominée par le nitrate, l'ammonium et le sulfate qui représentent à eux seuls 20%, 9% et 10% des PM. La fraction de l'OM et de l'EC atteint respectivement 32% et 7% de la masse des PM. Ces proportions de la fraction de matière carbonée sont similaires à celles obtenues pour le site

<sup>32</sup> Rapport d'étude d'Air Rhône-Alpes intitulé : « Surveillance des HAP dans l'environnement au voisinage d'un émetteur industriel » Septembre 2008 et disponible sur internet à l'adresse : <http://www.air-rhonealpes.fr/>

<sup>33</sup> Données du répertoire français des émissions polluantes (IREP) : <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/>

de La Léchère dans la vallée de la Tarentaise. Seule la fraction ionique est différente avec une part plus importante des nitrates et des sulfates sur Lyon, qui s'explique facilement par la multitude des sources de ces composés sur ce site (influence du transport long distance). En été, la part de la fraction ionique diminue fortement (~20%) alors que la proportion de la matière organique reste sensiblement la même avec 25% de la masse des PM.

La spéciation des composés organiques identifiés varie entre 5% et 6% de la matière organique totale. Cette part identifiée est dominée par le traceur de la combustion du bois, le lévoglucosan (68% de l'OM<sub>id</sub>) qui atteint une valeur moyenne de concentration de 41,6 mg.g<sup>-1</sup>OM. Cette concentration est plus faible que celle qui peut être rencontrée au sein des vallées en période hivernale, ce qui montre bien sur ce site, la possible diminution de l'impact de la combustion du bois sur l'OM. Ces composés sont quantifiés dans des concentrations bien plus faibles en été (5,46 mg.g<sup>-1</sup>OM) en accord avec la variation saisonnière de la source de combustion du bois. L'acide oxalique constitue le deuxième composé organique le plus prédominant avec une variation saisonnière inversée par rapport aux monosaccharides anhydres. En été, l'acide oxalique est le composé majoritaire de la matière organique identifiée avec une concentration de 37,8 mg.g<sup>-1</sup>OM ce qui indique bien la présence d'une forte proportion de composés potentiellement secondaires et donc d'une réactivité atmosphérique importante durant cette période.

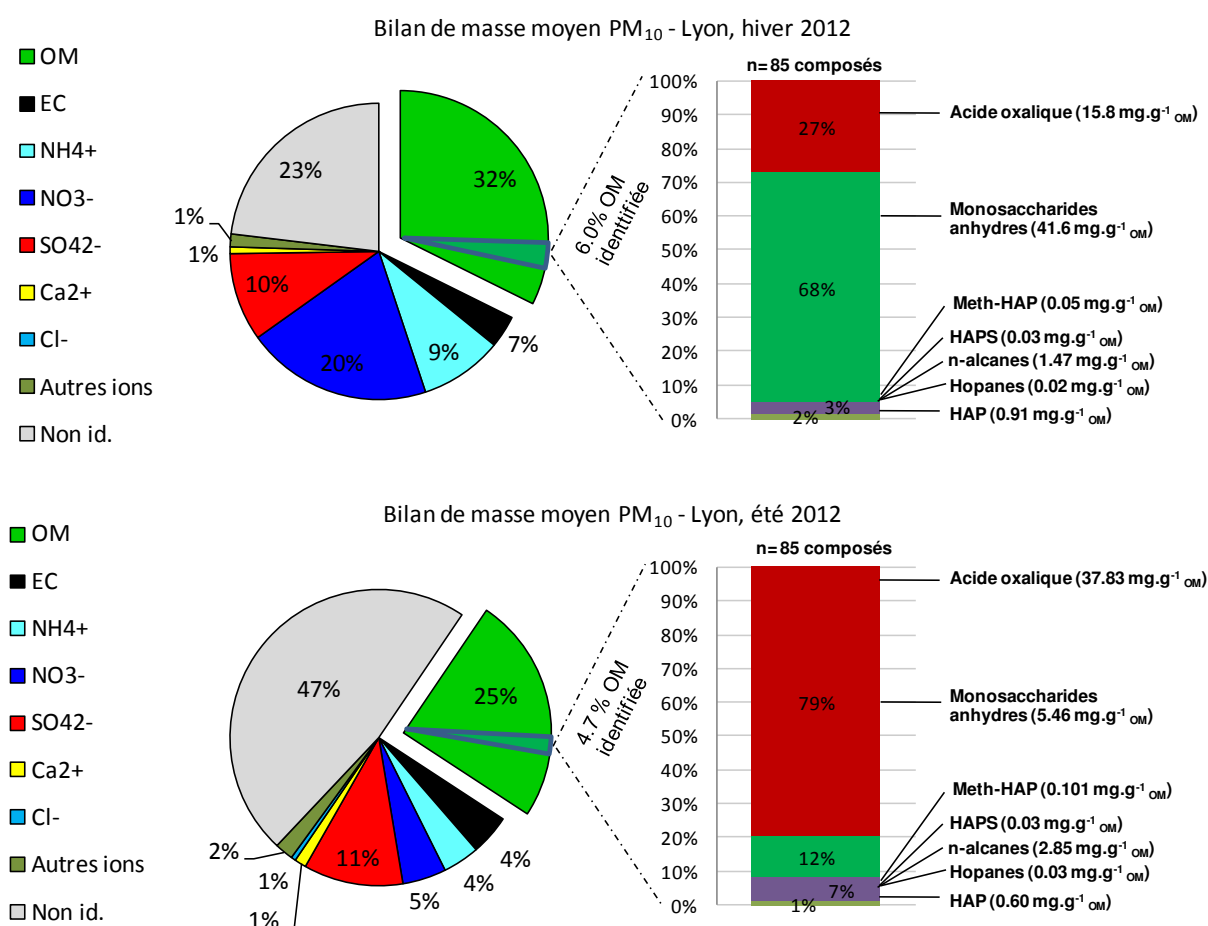


Figure 85 : Variations saisonnières moyennes de la composition chimique globale et de la spéciation organique des particules collectées sur le site urbain de « Lyon centre » en 2012.

Les différents traceurs de la combustion (HAP, HAP méthylés) sont détectés sur le site. Des concentrations moyennes d'HAP de  $0,91 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  en hiver et de  $0,60 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  en été sont mesurées. Elles sont plus faibles, par rapport aux concentrations hivernales rencontrées en vallées alpines, d'un facteur qui varie de 1,5 à 3 entre l'hiver et l'été respectivement. Les traceurs spécifiques comme les hopanes sont quantifiés dans des concentrations proches aux concentrations rencontrées sur le site de Passy, indiquant que ce site a une influence des sources émettrices d'hopanes similaires. Les composés de type HAPS (majoritairement le BNT(2,1)) sont détectés, lors des deux campagnes, dans des concentrations équivalentes de  $0,03 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$  entre l'hiver et l'été, semblant confirmer ainsi leur stabilité dans l'atmosphère même lors de forte réactivité atmosphérique (période d'été : concentrations en ozone importantes). Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles observées au sein des différents sites des vallées alpines en période hivernales ( $0,02$  à  $0,04 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ ). La détection de ces composés dans l'aérosol atmosphérique particulaire de ce site urbain met en lumière la possible influence de la source industrielle spécifique (« industrie du carbone ») sur les concentrations en PM et en HAP observés à Lyon. L'application des approches qualitatives préliminaires au CMB a déjà été utilisée dans les vallées alpines, permettra de confirmer cette influence et d'optimiser la méthodologie CMB sur ce site plus complexe.

### 3.2. Approches qualitatives préliminaires du CMB

#### 3.2.1. Influence des sources de PM : sélection des profils « sources »

Les approches ratio-ratio entre les concentrations en HAP et en hopanes normalisées par l'EC ont aussi été appliquées aux échantillons de Lyon. Ces approches sont représentées Figure 86 pour les échantillons d'été et d'hiver 2012. Une saisonnalité importante des ratios B(ghi)P/EC et IP/EC est notée entre les points « échantillons » d'hiver et d'été. La combustion du bois semble impacter ce site principalement en hiver, alors que les ratios HAP/EC des points d'été sont plus faibles et se rapprochent du point source des émissions véhiculaires en tunnel. Les points des deux saisons ne se répartissent pas le long de la ligne de mélange comme il est classiquement observé en vallée. Mais ces points sont dans l'ensemble légèrement décalés vers des valeurs d'IP plus faibles ce qui peut signifier une influence plus forte des autres points sources comme les émissions d'essences catalysées ou plus probablement de la source « industrie du carbone » et des émissions de cokerie. En effet, ce même décalage avait déjà été remarqué pour les échantillons de proximité routière du Fayet (cf §1.1.1.) avec des valeurs de ratios plus élevés que sur le site de Lyon. De plus la dérive des points d'été vers des ratios faibles en IP/EC correspond à la même dérive des ratios obtenus dans la littérature ([201]) lorsque les proportions des émissions des sources véhiculaire diesel et essence sont de l'ordre de 2/1. Or comme l'a montré les auteurs du profil véhiculaire en tunnel ([93]), ce profil chimique est très proche du profil des émissions diesel en raison de la prédominance de ce type de moteur dans le parc routier français. Le site de Lyon semble donc plus fortement impacté par des émissions véhiculaires plus diverses en été.

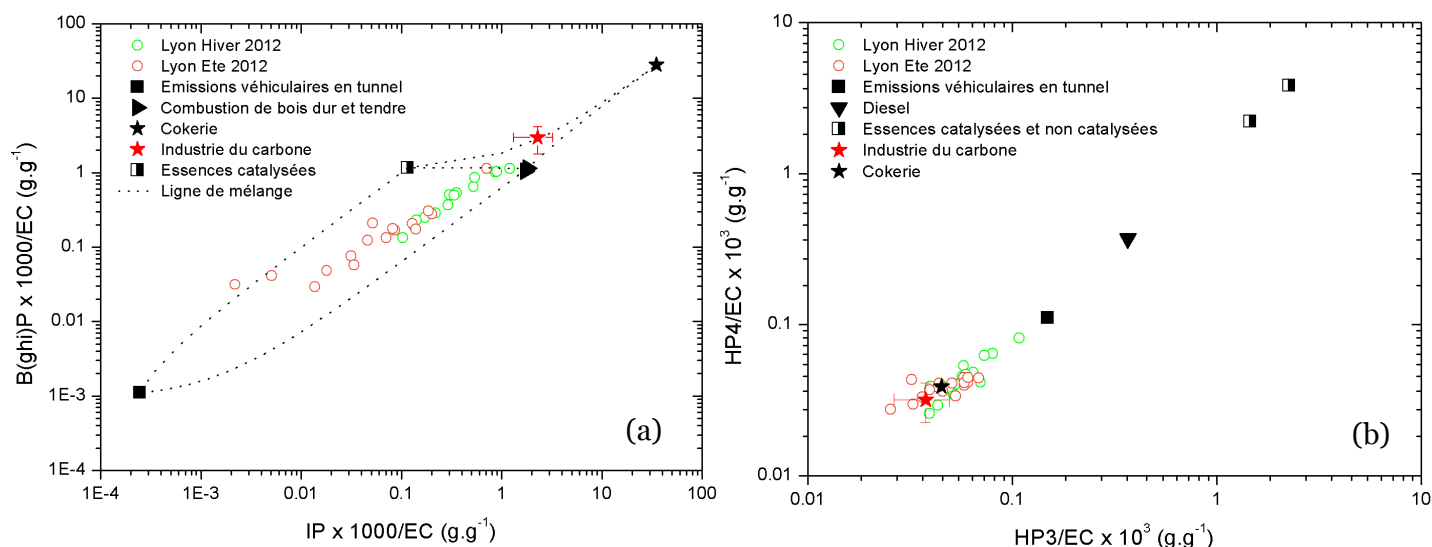


Figure 86 : Influence des différentes sources de PM sur le site urbain de Lyon par les approches ratio-ratio (a) HAP/EC et (b) Hopanes/EC. Réf. des points « source » : des émissions de cokerie ([162]), des émissions véhiculaires ([93], [142]), des émissions d'essences catalysées et non catalysées ([206]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).

Les ratios hopanes/EC montrent une influence significative de la source industrielle mise en évidence précédemment dans les sites de vallées alpines à savoir l'« industrie du carbone ». Ceci est confirmé par la détection au sein des particules des composés organiques traceurs de cette source que sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS). Cette dénomination de source sera conservée pour caractériser les sources qui peuvent être tracées par ces composés. Or s'il a été montré que ces composés sont spécifiques à ce type d'industrie en vallée alpine (pas de source de combustion de charbon<sup>34</sup>), ils peuvent potentiellement être indicateur d'un groupement plus large de source d'émissions. Ces composés sont aussi émis par les sources de combustion du charbon (chapitre 1, partie A, §2.2.3.) et sont hypothétiquement traceurs de ce type de combustion présente par exemple, dans certaines centrales thermiques.

En conséquences, les profils utilisés dans le cas du site de Lyon sont les mêmes que ceux déjà appliqués dans le CMB des vallées alpines :

- VEH09 : le profil des émissions véhiculaires directes mesurées en tunnel par El Haddad et al. (2009) ([93]).
- BBAHW : le profil de combustion de bois dur proposé par Fine et al. (2004) ([74]),
- IND12 : le profil industriel « industrie du carbone »,
- NGC93 : le profil de combustion du gaz naturel issu de Rogge et al. (1993) ([208]).

### 3.2.2. Choix des composés traceurs

Au vu des différentes influences sur ce site et des profils choisis, les espèces sélectionnées comme composés traceurs dans le CMB sont les mêmes que celles utilisées

<sup>34</sup> Données d'inventaire d'émission de l'AASQA Air Rhône-Alpes

dans les vallées alpines (cf §1.1.2.). L'ensemble de ces composés est détecté dans des concentrations significatives, ce qui permet d'appliquer cette même méthodologie pour les deux séries saisonnières de prélèvements.

### 3.3. Performances statistiques et contributions des sources

Comme précédemment, la comparaison des performances statistiques obtenues avec le profil de gaz naturel (NGC93) a été réalisée sur les deux séries d'échantillons. Les comparaisons des résultats obtenus sont présentées dans le Tableau 25. Contrairement aux différents cas des vallées alpines, les résultats convergent aussi avec le profil NGC93 pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques. Mais l'utilisation du profil industriel IND12 améliore significativement les performances du modèle CMB quelle que soit la saison. Le profil IND12 permet d'obtenir une statistique fiable avec des valeurs de paramètres acceptables :  $R^2 > 0,85$  et  $\chi^2 < 4$ . De bons résultats sont obtenus pour les HAP avec des taux de reconstruction de ces composés de 92% en hiver et 94% au printemps 2012. Les taux de reconstruction de l'OM restent faibles en été en raison de la part secondaire de cette fraction qui n'est pas prise en compte dans cette méthodologie. Par contre, en période hivernale, les taux de reconstruction de l'OM obtenus sur Lyon sont plus faibles que ceux dans les vallées alpines, ce qui semble indiquer d'autres sources de la matière organique sur ce site. Les deux profils industriels NGC93 et IND12 ne peuvent pas être utilisés simultanément en raison de leur trop grande colinéarité pour certains composés définis comme traceurs dont les HAP et les n-alcanes.

Tableau 25 : Résultats obtenus par le CMB pour l'estimation des concentrations d'OM et d'HAP sur le site de Lyon en hiver et printemps 2012.

Site	Profils utilisés				Performances statistiques		Concentrations estimées/ concentrations mesurées (%)	
	BBAHW	VEH09	NGC93	IND12	R-square	chi-square	OM	HAP
« Lyon centre »	X	X	X		0,92	1,42	52	66
	X	X		X	0,93	1,26	66	92
Eté 2012	X	X	X		0,80	4,30	12	78
	X	X		X	0,86	3,12	15	94

En ANNEXE 9 sont présentés les résultats par saison de la déconvolution des sources de PM sur le site de mesure « Lyon centre ». Les variations saisonnières les plus importantes correspondent à la source de combustion du bois qui représente 28% de sources de PM en hiver et seulement 2,3% en été. Les fractions inorganiques (poussières, sel marin et inorganique secondaire) ont sensiblement les mêmes contributions pendant les deux saisons d'environ 50% de la masse des PM. De même, les émissions véhiculaires restent entre 4 et 5 %. La source industrielle, a quant à elle, des contributions saisonnières peu élevées de 1,5% en hiver à 2,5% en été. Ces résultats de contributions de la source « industrie du carbone » sont globalement plus faibles que ceux obtenus en vallées alpines. L'hypothèse de l'éloignement plus important de la zone d'émission (zone industrielle de Vénissieux-Village) et des directions de vents dominants plus variables par rapport aux sites de vallées, peuvent

expliquer les différences notables de contributions de cette source sur le site de « Lyon centre ».

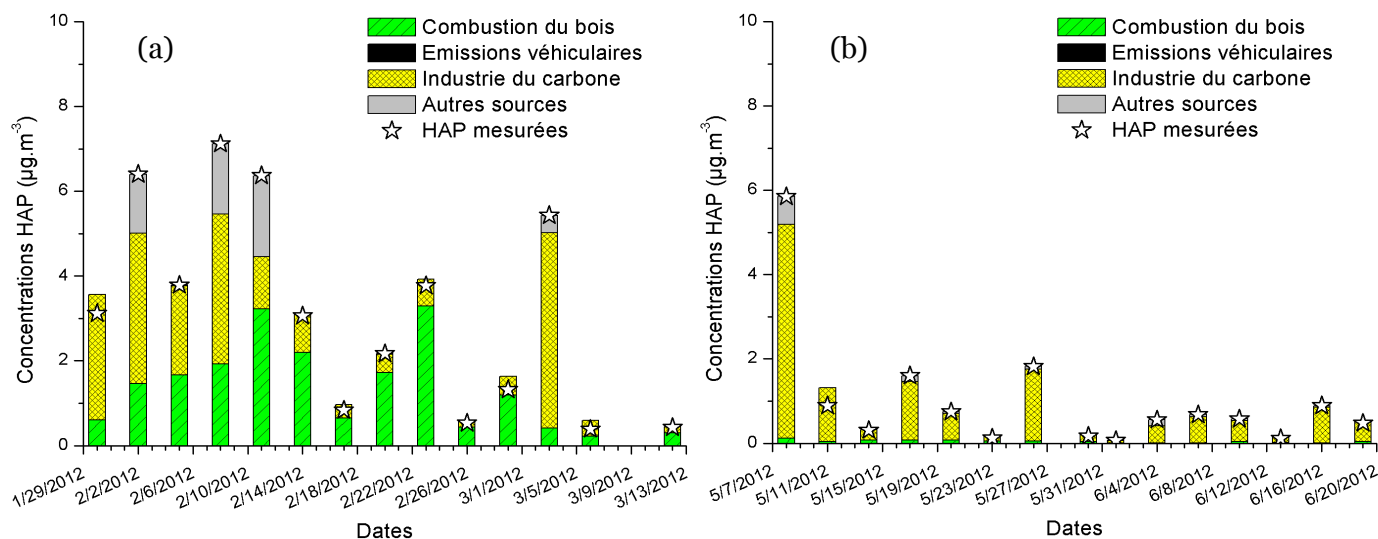


Figure 87 : Résultats des contributions des sources de HAP calculées par le modèle CMB pour le site urbain « Lyon centre » en hiver 2012 (a) et au printemps 2012 (b).

La Figure 87 montre les résultats de la répartition des sources, calculés par le CMB pour les HAP particuliers sélectionnés comme traceurs. Les corrélations entre les concentrations mesurées et modélisées sont bonnes avec une part « non reconstruite » (autres sources) légèrement plus importante en hiver qu'en été. La variation saisonnière de la source de combustion du bois semble cohérente et représente 36% des concentrations de HAP en période hivernale. Comme dans le cas des vallées alpines, le modèle ne reconstruit pas de concentrations en HAP pour la source « émissions véhiculaires ». Les raisons sont potentiellement les mêmes que celles discutées dans le paragraphe 1.3. vis-à-vis des faibles proportions de HAP/OC dans ce profil source (VEH09).

Sur les deux saisons, la prédominance de la source « industrie du carbone » est importante avec respectivement 40% en hiver et jusqu'à 84% des concentrations de HAP en été. Mais ces contributions élevées sont à prendre avec précaution principalement en été. En effet la faible reconstruction de l'OM à cette saison peut indiquer d'autres sources d'émissions primaires de cette fraction qui ne seraient pas prises en compte actuellement dans les profils de source choisis comme par exemple, d'autres sources industrielles (pétrochimie....) ou des sources diffuses d'évaporation des pétroles.

Le profil industriel apparaît comme un profil important, même si des questions se posent sur la contribution très élevée de l'industrie aux concentrations de HAP mesurées sur le site de Lyon. D'autres sources émettrices de HAP peuvent manquer et pourraient potentiellement faire varier cette prédominance de la source « industrie du carbone ». Il n'en demeure pas moins que ce profil (IND12) semble tracer correctement un type spécifique d'activité industrielle qui a un impact significatif sur les concentrations en HAP en hiver et en été sur le site de « Lyon centre ». Cette typologie de site reste complexe à étudier car l'identification claire des différentes sources d'émission par les approches qualitatives classiques apparaît difficile.

## B. Apport des composés organiques à la méthodologie PMF: cas des HAPS

Certaines méthodologies statistiques permettent une identification et une résolution simultanée des répartitions de sources des PM à partir de mesures sur un site récepteur comme les méthodologies de type « Positive Matrix Factorization » (PMF). A l'inverse de la méthodologie CMB présentée précédemment, elles nécessitent un très grand nombre d'échantillons dans la matrice d'entrée (cf chapitre 1, partie B, §2.2.). Cette méthodologie PMF a été appliquée sur un autre site urbain à la diversité de sources d'émissions complexes afin d'évaluer la pertinence des composés de type HAPS pour l'identification plus précise d'autres sources de PM comme des sources industrielles par exemple. Le site de Lens, dans le Nord-Pas-de-Calais, a été choisi comme site récepteur pour plusieurs raisons. Premièrement, une série annuelle d'échantillons était disponible dont la spéciation chimique avait été réalisée dans le cadre de ces travaux de thèse. Deuxièmement car ce site est potentiellement impacté par des sources industrielles différentes de celles spécifiées dans les vallées alpines, qui peuvent elles aussi, être émettrices d'hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés comme les sources de combustion de charbon par exemple (centrales thermiques).

### 1. Description du site d'étude de Lens

#### 1.1. Spéciation chimique des particules prélevées

Le site d'étude de Lens a fait l'objet d'une première publication sur l'application de la PMF pour l'étude des sources de PM, sur un site urbain français durant l'année 2011-2012 ([268]) (cf ANNEXE 12). Cette publication présente une première déconvolution des sources à Lens, incluant un nombre faible des données chimiques de composés organiques. La totalité des composés organiques n'est pas prise en compte, seules les concentrations en traceurs spécifiques comme le lévoglucosan pour la combustion du bois ou les polyols pour les émissions biogéniques sont utilisées dans le modèle.

La composition chimique globale des particules, selon la saison considérée est présentée en détails dans la partie résultats de cet article. Brièvement, la concentration moyenne annuelle de  $PM_{10}$  sur ce site est de l'ordre de  $22 \mu g.m^{-3}$  pour la période mars 2011 à mars 2012. Cette concentration moyenne de  $PM_{10}$  est inférieure à la valeur cible de  $40 \mu g.m^{-3}$  en moyenne annuelle. Au niveau du contexte régional, les concentrations observées sur d'autres agglomérations (Roubaix, Valenciennes) sont généralement plus élevées que celles mesurées à Lens<sup>35</sup>. Ce site peut donc être considéré comme représentatif des conditions régionales de pollution des sites de fond urbain en Europe ([64], [192]). Une variation saisonnière des concentrations de PM est observée avec un maximum de  $29 \mu g.m^{-3}$  au printemps et un minimum de  $14 \mu g.m^{-3}$  en été. La fraction majoritaire de la composition saisonnière des PM est la fraction ionique dominée par les nitrates (22% des  $PM_{10}$ ), l'ammonium et les sulfates. Cette fraction est maximale au printemps avec 50% de la masse des PM. Ces concentrations élevées à cette période peuvent correspondre au redémarrage des activités agricoles dans des conditions météorologiques stables, avec des températures basses et une humidité relative importante, favorisant ainsi la formation de nitrate d'ammonium ([57]).

---

<sup>35</sup> Rapport Atmo Nord-Pas-de-Calais : « Evaluation de la qualité de l'air à Lens 2011-2012 » disponible sur internet à l'adresse : <http://www.atmo-npdc.fr/>

La seconde fraction majoritaire correspond à la matière organique. Le coefficient de conversion OC-OM appliqué sur ce site est de 1,75 pour l'ensemble des saisons ([255]). Cette fraction est couramment majoritaire et maximale en période hivernale sur plusieurs sites en Europe. Ceci peut s'expliquer par l'importance du chauffage résidentiel et plus particulièrement du chauffage au bois à cette période. Ceci est confirmé par la prédominance du lévoglucosan dans la spéciation organique des particules (76% en hiver) avec une concentration moyenne de  $46,8 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ . Cette valeur est proche de la concentration mesurée en hiver 2012 sur le site urbain de Lyon ( $41,6 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ ). Les polyols comme le mannitol, le sorbitol et l'arabitol ont été quantifiés sur ces échantillons. Ces composés organiques sont considérés comme des traceurs potentiels des émissions biogéniques ([288]). Leurs proportions augmentent pour atteindre un maximum de 50% de l'OM identifiée en été (soit  $15,6 \text{ mg.g}^{-1}_{\text{OM}}$ ).

Dans le cadre de ces travaux, la recherche et la quantification d'hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) ont été réalisées. Des concentrations significatives de benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) ont été mesurées sur les échantillons de ce site. La Figure 88 représente les concentrations moyennes en BNT(2,1) selon les périodes considérées (froides : Novembre à Avril et chaudes : Mai à Septembre). Les concentrations moyennes en BNT(2,1) observées sur les autres sites de ces travaux de thèse (Vallées alpines et Lyon), sont aussi représentées sur la figure pour permettre une comparaison plus facile des différents sites entre eux vis-à-vis de ce composé.

Les concentrations sont similaires entre le site urbain de Lens ( $0,1 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et celui de Lyon ( $0,09 \text{ ng.m}^{-3}$ ). Par contre, les concentrations de BNT(2,1) mesurées en vallées alpines semblent globalement supérieures à celles mesurées en hiver sur les deux sites urbains. Ceci peut être expliqué par une proximité plus importante des sources en vallées liée à la typologie plus contraignante des vallées et par des conditions météorologiques plus stables en périodes hivernales sur ces sites. Il est constaté une variation saisonnière plus importante des concentrations en BNT(2,1) sur le site urbain de Lens par rapport au site de Lyon. Cette différence peut être l'indicateur d'une source différente de ces composés. A Lyon, ces composés sont potentiellement émis par une source similaire à celle identifiée en vallées alpines, l'industrie du carbone. Au contraire, la saisonnalité de ce composé sur le site de Lens peut indiquer une source d'émission discontinue de ces composés. Les plus fortes concentrations en périodes froides permettent d'émettre l'hypothèse d'une source saisonnière en lien avec un besoin énergétique pour le chauffage comme les centrales thermiques. Cette hypothèse est étayée par la présence d'une centrale thermique à charbon (site EDF de Bouchain) située à environ 50 km au Sud-Est de Lens<sup>36</sup>.

---

<sup>36</sup> Localisation des centrales thermiques d'EDF accessibles par internet à l'adresse : <http://energie.edf.com>.



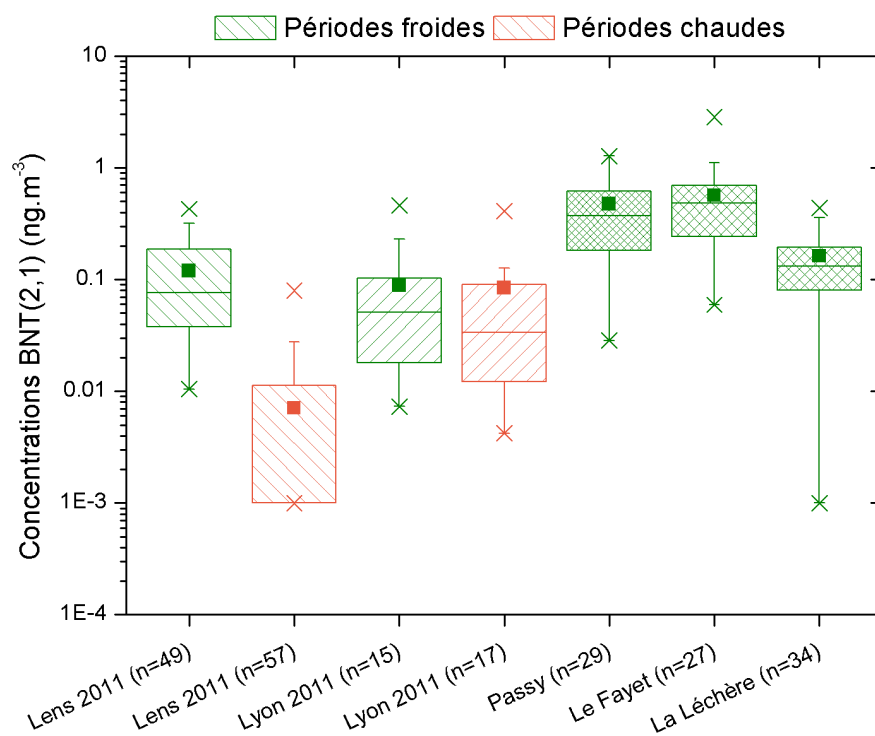


Figure 88 : Comparaison des concentrations en benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) mesurées à Lens et sur l'ensemble des autres sites d'étude de ces travaux de thèse selon la saison considérée.

## 1.2. Diagnostic des sources de PM

Les approches qualitatives ratio-ratio mises en place dans la méthodologie CMB ont été appliquées afin d'appréhender les sources majoritaires des PM et des HAP à Lens. Ces ratios ont été mis en parallèle avec des données de températures (Figure 89(a)) et des données de concentrations en ozone (Figure 89(b)) afin de pouvoir mieux identifier les influences saisonnières des différentes sources.

Les ratios B(ghi)P et IP normalisés par l'EC montrent des variations saisonnières importantes avec des valeurs de ratios élevés lors des périodes froides et des ratios plus faibles lors des périodes plus chaudes. Ces points tendent majoritairement à se regrouper le long de la ligne de mélange entre les points source de combustion de bois dur et tendre ([74]) et des émissions véhiculaires en tunnel ([93]). La majorité des points « échantillons » d'hiver (températures basses ~4°C) se situent autour de la combustion du bois mais une dérive vers le point source des émissions de coke ([275]) est constatée pour certains échantillons qui ont des ratios plus élevés. Un comportement similaire a déjà été mis en évidence dans les vallées alpines sous influence de la source industrielle émettrice de HAPS (industrie du carbone). Cette même dérive constatée sur le site urbain de Lens, confirme bien l'influence d'une source similaire à la source industrielle spécifiée dans le chapitre 3, au sein de la vallée de l'Arve. Ces résultats sont en accord avec la spéciation organique des PM qui montre la présence des HAPS proposés comme traceurs industriels.

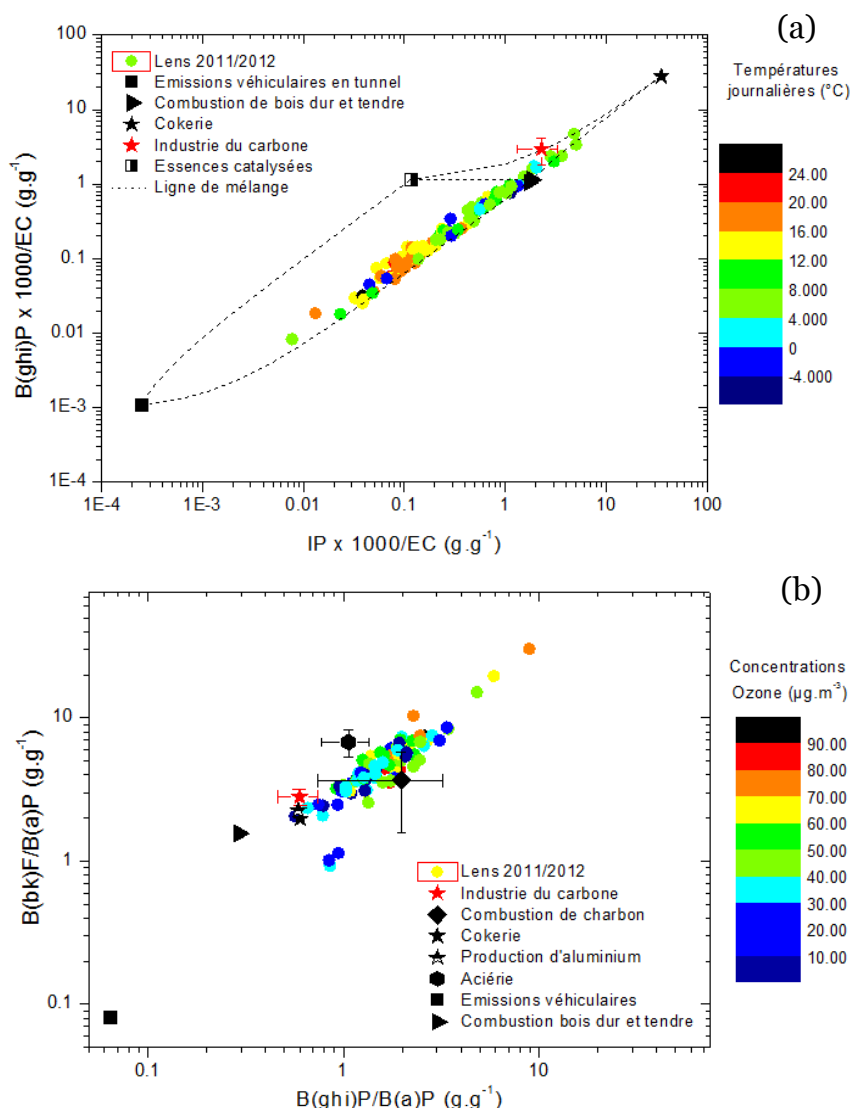


Figure 89 : Approches ratio-ratio (a) HAP/EC selon les températures journalières et (b) HAP/B(a)P selon les concentrations journalières en ozone sur le site de Lens 2011-2011. Réf. des points « source » : de la combustion de charbon ([43], [133], [170], [286], [295]), des émissions de cokerie ([162]), de la production d'aluminium ([18]), des émissions d'aciérie ([253], [286]), des émissions véhiculaires ([93], [142]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).

Les ratios  $B(bk)F$  et  $B(ghi)P$  normalisés par le  $B(a)P$  (Figure 89(b)) montrent que la majorité des points « échantillons », ont des ratios plus importants que ceux observés dans les vallées alpines (cf chapitre 4, partie B, §1.3. ). Les points sont localisés plus près des sources de combustion du charbon et d'aciérie ([43], [133], [170], [286], [295]). Toutefois une évolution vers des ratios plus élevés est notable et à mettre en parallèle avec les concentrations d'ozone. Cette évolution peut ainsi illustrer la dégradation du benzo(a)pyrène ( $B(a)P$ ), HAP considéré comme le plus réactif photo-chimiquement. Dans les cas précédemment rencontrés en vallées alpines, la réactivité atmosphérique (photo-oxydation) était considérée comme négligeable en raison de la période d'étude (en hiver) et de la proximité directe des bassins industriels (~1 à 2 km) par rapport aux sites de mesures. Ces conditions permettaient de supposer un temps de résidence de ces composés dans l'atmosphère entre l'émission et le site récepteur trop court pour pouvoir être dégradés. Ces ratios permettent donc bien d'évaluer l'influence des différentes sources industrielles sur un site récepteur sous certaines conditions.

Il est constaté que la plupart des points « échantillons » de Lens avec des concentrations en ozone faibles se situent entre les sources industrielles « industrie du

carbone » et la source de combustion du charbon. Ces derniers résultats confirment l'influence de sources industrielles aux profils chimiques proches de celui spécifié au chapitre 3 mais avec visiblement, une saisonnalité différentes de celle de Lyon. Ces sources peuvent donc potentiellement être tracées par le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène quantifié dans les particules au même titre que pour la source industrielle des vallées alpines.

## 2. La méthodologie éléments-traces métalliques (ETM)/PMF

L'approche éléments-traces métalliques/PMF a été utilisée pour l'étude des sources de PM à Lens ([268]). Le principe de résolution du modèle PMF est décrit en détails dans le chapitre 1, partie B, §2.2.2. Brièvement, le modèle PMF (« Positive Matrix Factorization ») est une approche statistique qui réalise une analyse factorielle de données chimiques obtenues en air ambiant en composantes majeures afin de réaliser la fermeture chimique de la variable définis comme totale (dans notre cas les concentrations de PM<sub>10</sub>). Ce modèle repose sur les propriétés additives des concentrations chimiques. L'expression algébrique du bilan de masse s'exprime sous la forme générale:

$$X = GF + E$$

où  $X$  et  $G$  représentent les matrices des observations et des contributions ;  $F$  la matrice des profils obtenus par le modèle et  $E$  la matrice des variances.

Le modèle permet de classer les différentes espèces chimiques d'entrée utilisées (matrice des observations) selon leurs variations temporelles de concentrations et de regrouper celles qui ont une évolution temporelle similaire sous un même facteur. La matrice d'incertitude sur les concentrations permet de laisser plus ou moins de contrainte au modèle pour déterminer les différents « facteurs solutions ».

L'approche PMF incluant les fractions majoritaires des PM (EC, OC, ions), les métaux (17 métaux) et des composés organiques traceurs comme le lévoglucosan (combustion du bois) ou les polyols (émissions biogénique primaires), a pu être appliquée sur 117 échantillons de Lens. L'optimisation du modèle a permis d'identifier 9 facteurs correspondant chacun à des sources distinctes à savoir:

- les poussières minérales,
- les émissions primaires biogéniques,
- les émissions de la combustion de la biomasse,
- les émissions de combustion de fioul lourd,
- les émissions véhiculaires directes,
- les émissions de sels marins « frais » et « vieilli »,
- les émissions secondaires de sulfates et de nitrates.

L'attribution des sources aux différents facteurs du modèle a été effectuée en s'appuyant sur les composés majeurs constituant chacun des facteurs. Le modèle permet ainsi, d'estimer les contributions de ces sources (facteur identifié) aux concentrations de différentes espèces utilisées dans le modèle comme les PM.

### 3. Comparaison ETM/PMF et composés Organiques/PMF

Dans le cadre de ces travaux, une spéciation chimique plus large des composés organiques constitutifs des particules a été réalisée afin d'identifier des composés traceurs de source. Ces traceurs organiques de source, au même titre que les polyols ou le lévoglucosan peuvent permettre d'identifier un plus grand nombre de facteurs ou de faire une identification plus précise des facteurs. Dans ce dernier paragraphe est présentée une comparaison entre l'approche ETM/PMF exposée précédemment ([268]) et une approche PMF incluant un nombre plus important de composés organiques comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés. Cette dernière méthodologie sera par la suite appelée : approche « organiques/PMF ».

#### 3.1. Optimisation du modèle Organiques/PMF

##### 3.1.1. Sélection des composés organiques

Plusieurs composés organiques ont été introduits dans le modèle PMF. Les composés organiques utilisés ont été sélectionnés pour leur caractère traceur d'une source ou ensemble de sources d'émissions. Les composés organiques choisis sont :

- les HAP majoritairement particulaires, comme traceurs de processus de combustion de la matière carbonée,
- les hopanes comme traceurs spécifiques des émissions de combustion d'huile. Ces composés sont considérés comme des traceurs véhiculaires principalement,
- les HAPS, comme traceurs spécifiques des émissions industrielles (industrie du carbone) et hypothétiquement des émissions de combustion de charbon sur ce site de Lens,
- les concentrations de n-alcane par l'intermédiaire d'un indice WAX prenant en compte la prédominance de chaînes carbonées paires et impaires. Le calcul de ces concentrations notées « Alc-wax » est présenté en détails dans le chapitre 1 (chapitre 1, partie A, §2.2.4). Ces concentrations représentent la fraction des alcanes pouvant être attribuée à des cires végétales.

Les concentrations de ces composés organiques dans l'atmosphère sont très faibles en comparaison des autres éléments utilisés dans la PMF comme les ions ou les métaux. Afin que ces composés présents à l'état de trace dans l'atmosphère puissent avoir un poids non négligeable sur les résultats du modèle, il est nécessaire de les traiter sous la forme de somme de plusieurs composés de la même famille, permettant ainsi d'avoir des concentrations plus importantes.

Les HAP particuliers sont sommés sur 10 composés à partir du benzo(a)anthracène. Cette somme comprend les concentrations de benzo(a)anthracène (B(a)A), chrysène (Chr), benzo(e)pyrène (B(e)P), benzo(b)fluoranthène (B(b)F), benzo(k)fluoranthène (B(k)F), benzo(a)pyrène (B(a)P), benzo(ghi)pérylène (B(ghi)P), Dibenzo(ah)anthracène (DB(ah)A), Indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP) et le coronène (Cor). Pour les hopanes, la somme s'effectue sur l'ensemble des 10 hopanes quantifiés au sein du laboratoire (cf chapitre 2). De même les composés HAPS particuliers choisis sont les 3 isomères du BNT à savoir le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)), benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophène (BNT(1,2)) et le benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophène (BNT(2,3)). Enfin, les concentrations d'alcane WAX sont additionnées à partir des composés avec un nombre de carbone supérieur à C<sub>18</sub>.

Afin de permettre une comparaison avec les résultats obtenus par l'approche ETM/PMF, la même méthodologie de calcul des incertitudes pour chaque espèce a été appliquée. Cette méthodologie est similaire à la méthodologie de calcul des incertitudes proposées par Gianini et al. (2013) sur l'application de la PMF sur différents sites Suisse ([83]). Elle est basée sur les différents coefficients de variation et les limites de détection des différentes espèces utilisées. La formule générale de ce calcul est la suivante :

$$S_{ij} = \sqrt{(DL_i)^2 + (CV_j \cdot x_{ij})^2 + (CV_{PM} \cdot x_{ij})^2}$$

avec  $DL_i$  et  $CV_j$ , la limite de détection et le coefficient de variation de l'espèce  $i$  considérée,  $x_{ij}$  la concentrations de l'espèce  $i$  dans l'échantillon  $j$  et  $CV_{PM}$  le coefficient de variation appliquée aux concentrations de la variable totale, les concentrations en PM.

Pour les espèces organiques, l'ensemble de ces paramètres est récapitulé précisément dans le chapitre 2 et l'ANNEXE 4 de ces travaux. Les incertitudes des composés organiques sommés sont définies comme les sommes de chacune des incertitudes  $S_{ij}$  de chaque composé constituant ces sommes.

### 3.1.2. Performances statistiques du modèle

Plusieurs tests ont été réalisés pour l'optimisation des meilleures performances statistiques obtenues avec l'approche organique/PMF. Deux paramètres ont principalement été explorés qui sont le nombre de facteurs optimums et les incertitudes des différents composés organiques. L'objectif de ce chapitre étant d'évaluer l'intérêt des composés organiques au sein de la PMF, seuls les résultats optimums en comparaison avec les résultats de l'approche ETM/PMF seront détaillés dans la suite de cette partie.

Plusieurs solutions à 9 et 11 facteurs ont été explorées mais ces tests n'ont pas abouti à des résultats convenables. La solution à 9 facteurs entraîne une fusion des profils « de combustion de fioul lourds » et de l'« aérosol marin vieilli » qui sont normalement correctement séparés par l'approche ETM/PMF. Cette solution à 9 facteurs n'a donc pas été retenue comme solution optimale du modèle. Quant à la solution à 11 facteurs, l'apparition d'un facteur indéterminé constitué du carbone élémentaire (EC), du cuivre et de l'aluminium montre une trop grande séparation des différents profils « source ». Ce facteur indéterminé avait été obtenu par l'approche ETM/PMF ([268]) lors des tests de stabilité à 10 facteurs, poussant déjà les auteurs à l'écarter pour ne proposer qu'une solution à 9 facteurs (cf ANNEXE 12). Les meilleurs résultats statistiques du modèle sont obtenus pour une solution à 10 facteurs avec des valeurs de  $Q(\text{robust})$  et  $Q(\text{true})$  de 2232,5 et 2233,4. Les valeurs de coefficients de corrélation entre les concentrations mesurées et modélisées pour chaque espèce, sont présentées dans le tableau 26. Ces valeurs de corrélation sont légèrement plus faibles que celles obtenues avec l'approche ETM/PMF. Généralement pour l'ensemble des espèces, l'ajout des composés organiques dans la PMF diminue plus ou moins significativement les performances statistiques obtenues. Ceci peut s'expliquer par l'ajout de ces composés dont les concentrations sont moins importantes que l'ensemble des autres espèces, pouvant augmenter les contraintes de résolutions du modèle.

Tableau 26 : Valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) entre les concentrations mesurées et modélisées par l'approche organiques/PMF.

<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>EC</b>	<b>OC</b>
0,999 (0,999)	0,999 (0,999)	0,994 (0,996)	0,986 (0,986)	0,998 (0,997)	0,821 (0,831)	0,973 (0,973)	0,827 (0,885)	0,942 (0,946)	0,976 (0,976)
<b>Polyols*</b>	<b>Levo</b>	<b>Ba</b>	<b>Cu</b>	<b>Mo</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Rb</b>	<b>Sb</b>	<b>Sr</b>
0,964 (0,967)	0,989 (0,988)	0,435 (0,436)	0,691 (0,717)	0,433 (0,433)	0,761 (0,785)	0,829 (0,810)	0,897 (0,916)	0,596 (0,624)	0,748 (0,756)
<b>V</b>	<b>Zn</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	<b>HAP</b>	<b>Hop</b>	<b>BNT</b>	<b>Alc_wax</b>	<b>PM<sub>10</sub></b>
0,896 (0,952)	0,685 (0,609)	0,861 (0,908)	0,917 (0,928)	0,807 (0,859)	0,986 -	0,755 -	0,750 -	0,756 -	0,966 (0,968)

En italique (...) est indiquée la valeur obtenue de corrélation avec l'approche ETM/PMF.

Au niveau des espèces organiques ajoutées (grisée sur la figure), une bonne reconstruction des composés HAP est constatée ( $R^2=0,986$ ) en comparaison aux autres composés organiques. Cette différence de qualité de reconstruction du modèle peut être due à des concentrations plus importantes de la valeur de la somme de ces composés par rapport aux autres espèces organiques ajoutées dans la PMF.

Une procédure de re-calculs des solutions à partir d'un point de départ pris aléatoirement dans la matrice des observations permet d'évaluer la stabilité et l'incertitude de cette solution à 10 facteurs. Cette procédure est incluse dans le logiciel de l'EPA PMF3.0 sous la dénomination de « bootstrap ». Pour un nombre de 100 calculs des solutions à partir de points différents de la matrice des observations, ces valeurs de « bootstrap » permettent de déterminer le nombre de fois que les mêmes profils sont obtenus depuis un point de résolution différent. Cela permet de confirmer la stabilité des différents profils et de ne pas être sur une solution « locale » mais sur une solution « globale », la plus stable possible. Les différentes valeurs de « bootstrap » sont présentées en ANNEXE 11. Sur un nombre d'itérations égales à 100, une grande partie des différents facteurs sont retrouvés à plus de 95% des cas. Seules les valeurs de deux « bootstrap » sont légèrement inférieures à cette valeur à savoir 87% pour le facteur 1 et 92% pour le facteur 3. Ces faibles valeurs correspondent à des facteurs précédemment identifiés dans l'approche ETM/PMF. Le facteur 1 a été identifié comme la source de combustion de fioul lourd et le facteur 3 comme celle correspondante à l'« aérosol marin vieilli ». Des valeurs de « bootstrap » plus faibles par rapport aux autres valeurs de « bootstrap » avaient déjà été identifiées par l'approche ETM/PMF pour ces deux facteurs précisément à savoir de 92% et 94% respectivement.

Au vu des résultats statistiques et des résultats précédemment obtenus par l'approche ETM/PMF, la solution à 10 facteurs semble satisfaisante. L'ajout des composés organiques perturbe légèrement la stabilité du modèle en comparaison avec l'approche initiale ETM/PMF. Mais ces composés permettent visiblement l'identification d'une source supplémentaire avec une solution stable à 10 facteurs au lieu de 9 initialement. Cette dernière est alors retenue comme solution optimale de l'approche organiques/PMF sur le site de Lens.

### 3.2. Attribution des sources aux différents facteurs

Comme nous venons de le voir, la solution optimale de l'approche organiques/PMF appliquée sur les échantillons de Lens est une solution à 10 facteurs. En ANNEXE 11 sont présentés, les différents facteurs identifiés avec l'aide de leur profil de source et de leur évolution temporelle respective. La plupart des facteurs identifiés dans cette solution avaient déjà été identifiés par l'approche ETM/PMF, à savoir les 9 facteurs cités dans le paragraphe 2 de cette partie de chapitre. La comparaison des profils source obtenus entre les deux approches est aussi représentée en ANNEXE 11. Les profils sources de ces 9 facteurs sont très proches pour les composés ETM.

Les facteurs correspondant aux sels marins (frais) et aux sources secondaires de nitrates et de sulfates restent inchangés et les composés organiques n'apportent aucune information supplémentaire. Ces facteurs sont identifiés principalement par la fraction ionique et les concentrations respectives en  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  pour les sels marins,  $\text{NO}_3^-$  pour les nitrates et  $\text{SO}_4^{2-}$  pour les sulfates.

D'autres facteurs permettent d'être confirmés par l'ajout des composés organiques traceurs (*Figure 90*). Les profils de poussières minérales et de bio-aérosols regroupent essentiellement la part des alcanes d'origine végétale (alc-wax). Ceci paraît être cohérent par rapport aux profils de sources considérés, ces composés peuvent bien correspondre à des remises en suspension de sol (poussières minérales) qui peuvent entraîner des débris de végétaux ou aux émissions biogéniques.

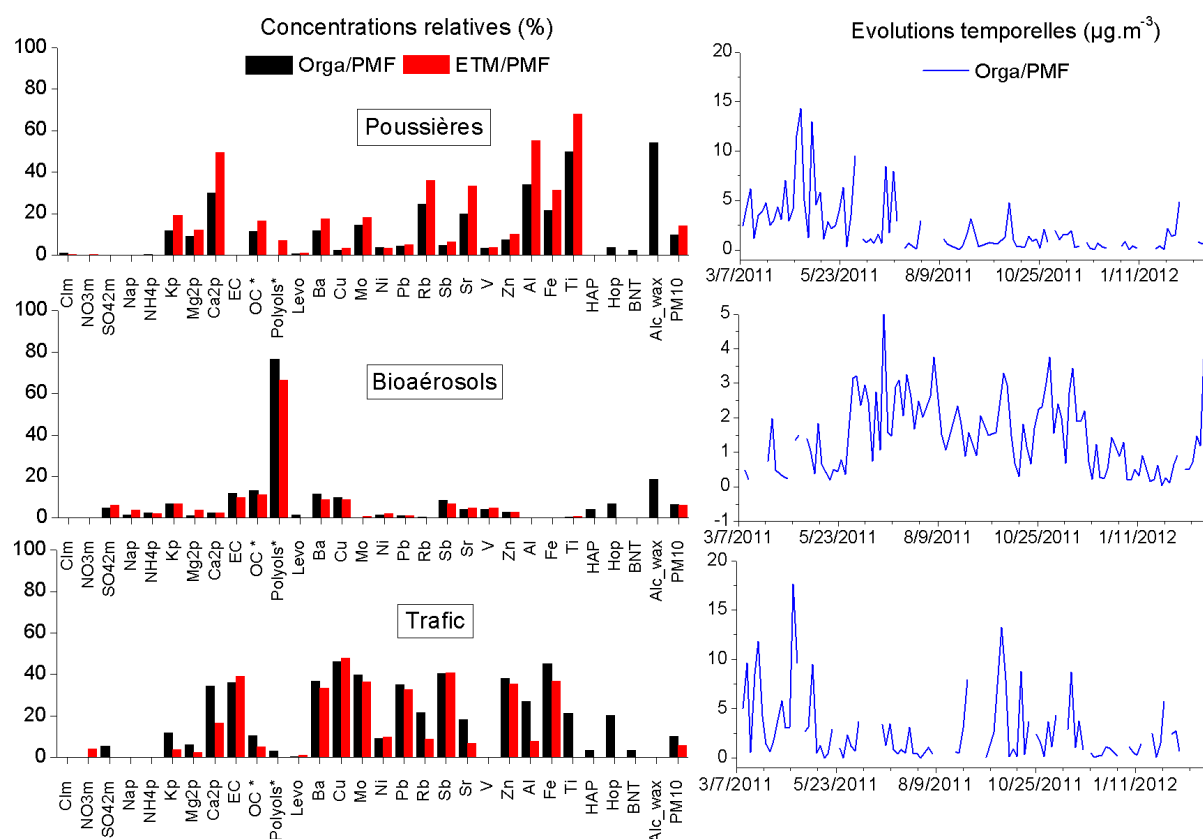


Figure 90 : Principaux facteurs confirmés par l'introduction des composés organiques.

Le profil source des émissions du trafic, précédemment identifié à l'aide des fortes concentrations en EC et un ratio  $EC/OC^* > 1$ , peut être confirmé par la présence dans ce facteur des hopanes. Ces composés sont couramment considérés comme traceurs des combustions véhiculaires directes ([248]). Le calcium se retrouve en contribution plus importante dans le facteur véhiculaire par rapport à l'approche précédente. Ce qui peut indiquer un profil véhiculaire indirect de remise en suspension des routes. L'introduction des composés organiques traceurs de la combustion comme les hopanes permettent de séparer à l'intérieur du profil « poussières minérales », une fraction qui peut être imputée à une activité véhiculaire. Le profil source « trafic » par l'approche organiques/PMF correspond donc plutôt à un profil trafic direct et indirect avec la remise en suspension du sol des routes. Ceci peut donc avoir une influence sur la part reconstruite par cette méthodologie sur ces deux facteurs (poussières minérales et émissions véhiculaires). Des composés organiques comme les hopanes sont aussi retrouvés dans le profil de combustion de fioul lourd et dans le facteur « aérosols marins vieilliss », ce qui va dans le sens de l'hypothèse d'une diversité de sources plus importante des hopanes dans l'atmosphère (source industrielle). Le facteur « aérosols marins vieilliss » est confirmé comme étant un facteur d'un aérosol « anthropisé » car plusieurs composés organiques marqueurs des activités anthropiques s'y retrouvent dont les hopanes et le BNT.

Le profil de fioul lourd reste majoritairement inchangé avec une identification à l'aide des fortes proportions de nickel et de vanadium. Le ratio  $Ni/V$  de 0,96 est dans l'ordre de grandeur (0,75-0,96) des valeurs de ratios attribuées aux sources industrielles reportées dans la littérature ([195]).

Le profil de combustion du bois est identifié à l'aide des fortes proportions de lévoglucosan dans ce facteur. Certains composés organiques ressortent toutefois dans ce profil comme les HAPS ou encore les hopanes. Ceci peut s'expliquer par la forte colinéarité qui existe entre ces composés et le lévoglucosan. En effet, sur une étude annuelle, les variations temporelles de ces composés sont similaires avec une saisonnalité très proche. L'approche PMF a alors des difficultés à totalement séparer ces composés illustrant la limite de ce type d'approche pour des sources saisonnières ([172]). Réaliser une étude PMF par saison permettrait de se soustraire à cette variabilité annuelle, mais nécessiterait un nombre d'échantillons par saison bien plus important que celui actuellement disponible.

La figure 91 montre les concentrations relatives des différentes espèces dans le dixième profil identifié par l'approche organique/PMF. Ce profil est majoritairement constitué de composés organiques qui sont les HAP et le BNT. Il présente de plus, une saisonnalité marquée avec des contributions de ce profil présentant des valeurs élevées durant les périodes froides. Cette saisonnalité est proche de celle du profil de combustion du bois. Il apparaît donc difficile d'attribuer ce facteur à une source industrielle ayant une activité continue. Ce profil est attribué à un profil de combustion de charbon fortement émetteur de HAP et dont les HAPS peuvent constituer des traceurs spécifiques potentiels ([87], [149]). L'hypothèse de ce type de combustion de charbon est confirmée par la présence d'une centrale thermique à charbon (site EDF de Bouchain) située à environ 50 km au Sud-Est de Lens. Cette source qui est en fonctionnement principalement en période de demande énergétique importante (période de chauffage), pourrait expliquer l'évolution saisonnière importante de ce profil et par extension des concentrations en HAPS observées sur Lens.



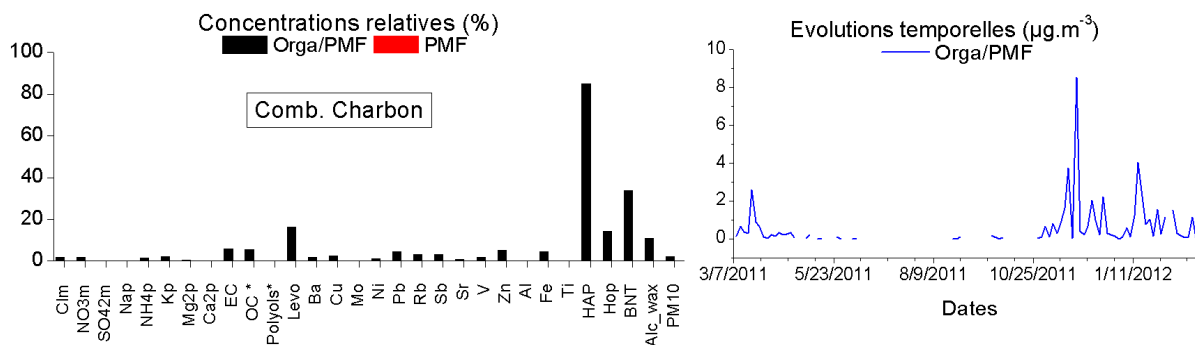


Figure 91 : Facteur supplémentaire identifié à l'aide des composés organiques traceurs de source de « combustion de charbon ».

La solution à 10 facteurs, par l'intermédiaire des composés organiques HAPS, permet visiblement d'identifier une source supplémentaire de combustion qui n'était pas mise en évidence par les approches ETM/PMF classiques. Une hypothèse d'explication peut être émise suite à ce résultat sur le manque d'informations véhiculé par l'utilisation unique des métaux dans la PMF. Effectivement, certaines sources industrielles n'ont pas de fortes spécificités au niveau de la fraction métallique comme nous avons pu le démontrer pour la source industrielle dans la vallée de l'Arve (cf chapitre 3, partie B, §1.2.2. et §2.2.2.). Cette particularité rend ces sources alors difficilement identifiables par une approche ETM/PMF basée principalement sur les métaux. L'introduction de composés organiques traceurs de ces sources (HAPS principalement) apparaît alors comme un moyen d'accéder à leurs contributions dans les concentrations de PM mesurées au sein d'un site urbain aux sources d'émission multiples et complexes comme le site de Lens.

### 3.3. Contribution des sources de PM

La comparaison des contributions entre les deux méthodologies est représentée par les différents diagrammes en secteurs (sources identifiées) de la Figure 92. Les contributions moyennes sont quasiment identiques pour les facteurs dont les profils n'ont pas été complétés par des composés organiques ou pour lesquels aucune variation n'a été constatée. Ces facteurs correspondent aux différentes sources secondaires comme les nitrates qui subissent une augmentation de 2% avec l'approche organiques/PMF en moyenne annuelle. De même pour les sulfates, les sels marins et les poussières minérales qui connaissent une augmentation respective de 1% chacun. Ces légères différences se retrouvent dans les différents pourcentages de contributions en fonction des saisons principalement sur les saisons d'été et d'hiver.

Les combustions de fioul et de bois présentent des variations plus importantes selon les deux méthodologies même si, dans le cas de la combustion du bois les moyennes annuelles sont identiques (13%). Une variation importante des contributions est observée en hiver avec une diminution de la part de combustion du bois de plus de 7% avec l'approche organique/PMF, pour atteindre 18% de contributions en hiver. Cette diminution peut être liée à la redistribution d'une faible part du lévoglucosan (~15%) dans le nouveau profil de « combustion de charbon ». Cela confirme la difficulté à utiliser sur une année, l'ensemble de ces composés qui ont une variation annuelle très proche avec un maximum en hiver et un minimum en été.

Les variations les plus importantes sont notées pour les facteurs dont les profils changent significativement à savoir les poussières minérales et les émissions véhiculaires (trafic). Les variations des contributions moyennes annuelles correspondent à une redistribution de celles-ci entre ces deux facteurs. Il est constaté une diminution de 13% à 9% pour les poussières et dans le même temps, une augmentation de 6% à 9% des contributions du trafic. Cela est à mettre directement en lien avec le changement du profil « trafic » observé précédemment avec une augmentation de la proportion de calcium au sein de celui-ci (cf §3.2.). Ce résultat indique bien une possible séparation à l'aide des hopanes d'une partie des poussières minérales liée à de la remise en suspension du sol des routes et non à un apport lointain.

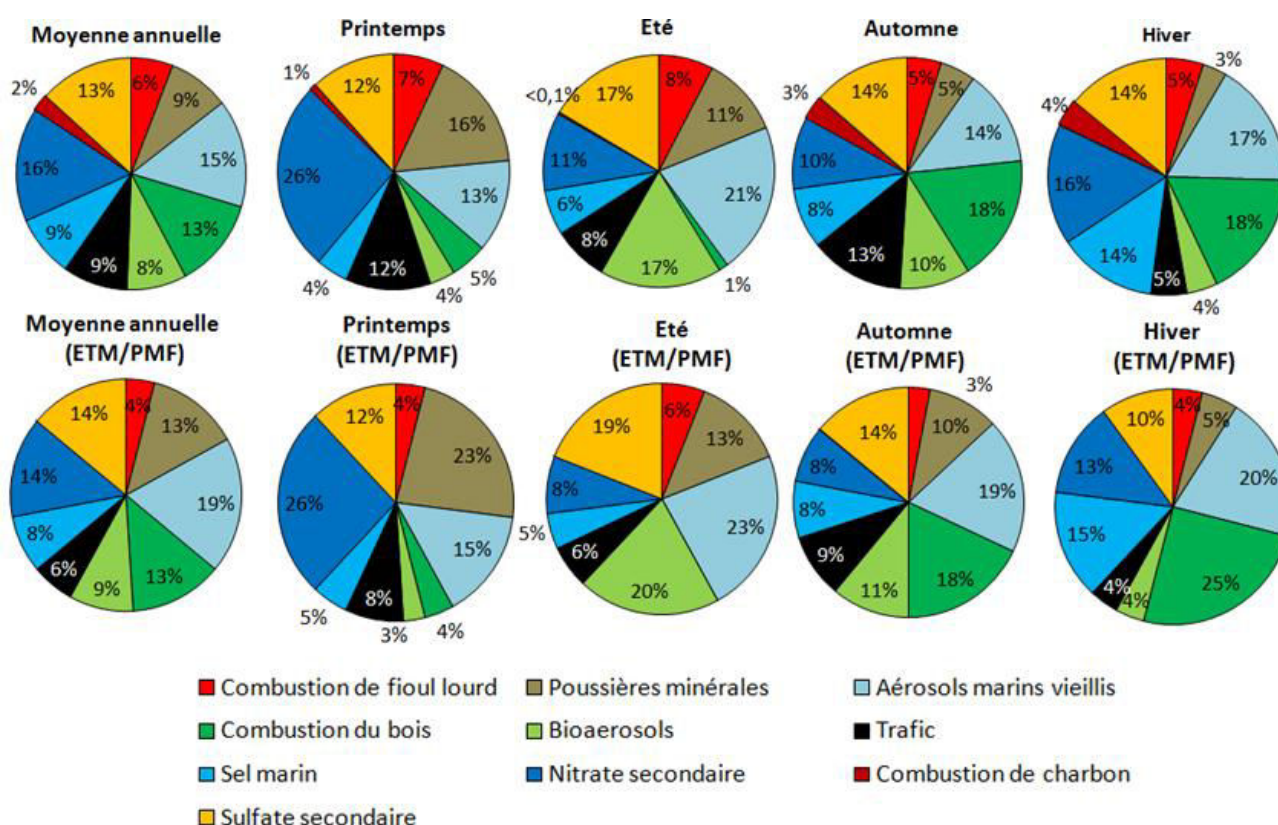


Figure 92 : Comparaison des contributions relatives des sources de PM<sub>10</sub> identifiées par l'approches organiques/PMF et ETM/PMF en moyenne annuelle et selon les saisons.

Le facteur supplémentaire correspondant à la combustion de charbon a une contribution moyenne annuelle d'environ 2%. Les variations saisonnières des contributions correspondent bien à une source de chauffage potentiellement ou du moins à une demande énergétique liée à une nécessité de chauffage. Le maximum de contribution est obtenu en hiver avec une contribution moyenne de 4% et une disparition de la contribution en été (<0,1%).

L'approche organique/PMF incluant un plus grand nombre de composés organiques traceurs semble donc apporter des informations complémentaires à l'approche ETM/PMF sans pour autant perturber celles déjà existantes. Les variations importantes des contributions constatées sont principalement dues à des redistributions de certains facteurs

comme l'identification d'une fraction du facteur « poussières minérales » liée à des émissions de combustion véhiculaires. Ces variations, entre les deux approches pourraient nous informer sur l'influence de la part secondaire véhiculaire qui serait, dans ce cas, de l'ordre de 3% des PM. Cette valeur est plus faible que celle observée sur un site urbain comme Echirolles (~13%) ([198]) ou sur plusieurs sites européennes pour lesquelles cette contribution varie de 9 à 40% ([21]). Cette hypothèse reste donc encore à être confirmée. L'apport des composés organiques semble permettre l'identification de sources qui n'étaient pas identifiables uniquement par leurs profils métalliques en raison d'une émission peut être trop faible et mélangé dans le bruit de fond atmosphérique de cette fraction.

## C. Conclusions

Dans ce chapitre, les méthodologies de déconvolution des sources par l'utilisation de modèles récepteurs « classiques » (CMB, PMF), ont été utilisées. Ceci afin d'évaluer la pertinence des travaux réalisés dans les chapitres précédents concernant la mise au point d'un profil « industriel du carbone » et l'identification des HAPS comme traceurs de cette source industrielle. L'approche CMB a été appliquée sur les différents sites de mesures en vallées alpines de l'Arve (Passy et le Fayet) et de la Tarentaise (La Léchère) et sur le site urbain de Lyon centre, aux émissions plus complexes. Ces sites ont été sélectionnés car ils sont tous potentiellement influencés par une source industrielle proche de l'industrie du carbone. Cette influence industrielle a été confirmée par les approches qualitatives (ratio-ratio) préliminaires à la méthodologie CMB. Cette dernière avait déjà fait l'objet d'un développement de son application au sein des vallées pour les sources de PM principalement ([184]). Dans ces travaux, cette méthodologie CMB a été utilisée plus finement pour accéder aux contributions des HAP constituant ces particules. L'introduction du profil industriel IND12 a permis de faire converger le modèle CMB pour les HAP, ce qui n'était pas le cas dans les travaux précédents. Ces résultats ont mis en évidence l'impact important de la source industrielle sur les concentrations de HAP qui atteint de 50 à 58% de contribution aux concentrations de HAP dans la vallée de l'Arve et de la Tarentaise respectivement. Ces fortes contributions ne se retranscrivent pas sur les concentrations de PM avec des contributions de l'ordre seulement de 4 à 6%. Les résultats obtenus pour les vallées alpines par cette approche, ont alors pu être comparés avec ceux obtenus par le modèle de régression non-linéaire (MRNL) développé dans le chapitre 4. Les résultats de ces deux méthodologies semblent cohérents pour la source industrielle et la source de combustion du bois malgré une variabilité plus importante des contributions pour cette dernière. La comparaison avec la source des émissions véhiculaires n'a pas pu être réalisée car le modèle CMB ne reconstruit pas de contribution du profil source VEH09 pour les concentrations d'HAP. L'explication de ce problème peut résider dans la faible part de HAP présente dans le profil véhiculaire VEH09 qui semble, actuellement, le plus adapté au parc automobile français de véhicules légers. Cependant, il est possible que celui-ci ne soit pas représentatif du parc roulant dans ces vallées comportant une part significative de poids lourds liée au transport de marchandises.

Le comportement du profil industriel a été évalué sur un site d'émissions plus complexes pendant deux saisons (hiver et été) afin d'avoir des situations atmosphériques distinctes. Le site de Lyon centre a été choisi en raison de la présence d'une source industrielle similaire à celle des vallées, dans la zone d'activité voisine de Vénissieux. Les résultats ont montré un impact très important de la source industrielle sur les concentrations

d'HAP avec des contributions moyennes de 40% en hiver et jusqu'à 84% en été. Le même problème est rencontré, sur ce site, avec aucune reconstruction des concentrations de HAP pour le véhiculaire, ce qui semble confirmer le problème de représentativité du profil utilisé. De plus, ces résultats de contribution importante de la source industrielle sont à prendre avec précaution car un nombre faible de profil source a été introduit en raison de la méconnaissance de la totalité des sources de HAP sur ce site. Ceci représente une des limites de l'approche CMB qui nécessite obligatoirement de déterminer dès le départ les sources majoritaires d'émissions influençant le site récepteur.

Enfin, dans le but de permettre une application plus large aux méthodes de déconvolution des sources de PM, les composés organiques HAPS proposés comme traceurs industriels ont été introduits dans l'approche PMF. Une approche organiques/PMF a été utilisée et comparée à une approche plus classique éléments-traces métalliques/PMF sur Lens, un site de fond urbain du Nord de la France. Les composés organiques ont permis d'identifier un facteur d'émission supplémentaire sans obtenir une perturbation importante de la stabilité du modèle. Ce facteur est principalement caractérisé par des proportions élevées de HAP et de HAPS. Son importante variabilité saisonnière, qui atteint son maximum de contribution en hiver, laisse penser à une source d'émission liée aux périodes de chauffages comme la combustion de charbon. Ce facteur atteint une contribution de 2% en moyenne annuelle sur l'année 2011-2012. Les comparaisons avec les résultats de l'approche ETM/PMF montrent des variations de contribution du facteur « poussières minérales » et « trafic » en raison d'une séparation de la part des poussières fortement liées aux émissions véhiculaires. Cette part peut être considérée comme des émissions véhiculaires indirectes de remise en suspension du sol des routes. Ceci a été rendu possible par l'introduction de composés organiques comme les hopanes qui apparaissent majoritairement dans le facteur « trafic ».

L'utilisation de composés organiques comme les HAPS, les HAP ou encore les hopanes a permis une amélioration de l'identification des sources attribuables aux facteurs de sortie de la PMF. Les HAPS semblent être des traceurs spécifiques d'activités industrielles plus larges que celles identifiées en vallées alpines. Ce qui conforte l'intérêt de la quantification de ces composés dans les atmosphères de sites sous influence industrielle.

# Conclusions et Perspectives

---



## Conclusions et Perspectives

L'amélioration des connaissances de l'influence réelle des différentes sources émettrices de polluants particuliers (PM) et organiques (HAP) sur la composition de l'atmosphère des vallées constitue l'objectif majeur du travail réalisé durant ces trois années. Pour cela il était nécessaire d'une part, d'accroître nos connaissances sur la composition chimique fine des émissions de certaines sources industrielles présentes dans ces vallées qui a été très peu prise en compte lors des précédents travaux et d'autre part de proposer de nouvelles méthodologies de quantification de l'influence des sources de HAP sur les concentrations atmosphériques de ces composés.

La source industrielle principalement étudiée dans ces travaux qualifiée génériquement d'« industrie du carbone » regroupe les industries de fabrication d'anode de graphite et de l'électrometallurgie pour la fabrication d'aluminium. Cette source est toujours très présente sur ces territoires alpins en raison du passé industriel des fonds de vallées et a fait l'objet d'une spéciation poussée de ses émissions aux niveaux canalisés et diffus. Les émissions de ce type d'industrie semblent principalement être d'origine diffuse et donc difficile à caractériser précisément. La stratégie a donc consisté à effectuer une série de mesures à des points précis en champ proche afin d'avoir un ensemble d'échantillons représentatifs des émissions des différents ateliers lors du procédé industriel. Ces mesures ont mis en évidence la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés (HAPS) en concentrations significatives sur ces sites. Plusieurs autres mesures de ces composés ont été réalisées sur des sites de proximité de source, potentiellement émettrice comme les émissions véhiculaires. Mais ces composés n'ont pas été détectés en bordure de rocade, en accord avec la diminution des taux de soufre dans les carburants, imposés par les normes européennes. Ces résultats confirment donc le changement probable de source majoritaire de ces composés en Europe, qui sont proposés dans ces travaux de thèse comme traceurs spécifiques de cette activité industrielle axée vers l'industrie du carbone. Cette spéciation prenant en compte un grand nombre de composés analysés organiques mais aussi inorganiques a permis de réaliser un profil de source « industrie du carbone » exploitable dans des méthodologies classiques de répartition et quantification des sources d'émissions.

Le développement d'un modèle de régression non linéaire sur les différents sites en vallées alpines a pu être réalisé. L'application de ce modèle sur différents sites aux typologies d'émissions variables (sites exposés, en proximité de source) dans les vallées alpines de l'Arve, de la Tarentaise et de la Maurienne, a permis de confronter et de valider les différents résultats obtenus pour les différentes sources majoritaires de HAP. Les résultats sur les sites « ruraux exposés » de Passy et de La Léchère confirment l'importance de la source industrielle sur ces sites vis-à-vis des HAP avec une contribution journalière pouvant atteindre 90% des concentrations observées dans la vallée de l'Arve. Ces modélisations confirment aussi l'impact non négligeable du chauffage au bois (2<sup>ème</sup> source d'émissions) sur les concentrations de HAP avec des contributions moyennes de 40% et 41% à La Léchère et à Passy respectivement. De plus, un changement des variables d'entrée du modèle entre des données chimiques de traceurs spécifiques de source (Lévoglucosan, hopanes) et des données de mesures optiques (mesures par aéthalomètre), a été réalisé et permet d'obtenir des résultats cohérents des contributions de la source bois par rapport au traceur organique de cette source. Ce qui confirme la réalité physique du modèle, utilisant comme variables d'entrée des mesures optiques du BC et par extension permet d'envisager une application de ce type de méthodologie de régression, plus facile à utiliser, pour l'identification des sources de HAP.

Enfin, l'application des méthodologies classiques de type « modèle récepteur » incluant le profil industriel et les traceurs de source HAPS, orientée vers les sources de HAP, a été effectuée. Il est constaté une amélioration notable des résultats pour ces composés en comparaison avec la méthodologie précédemment mise en place pour les sources de PM en vallées. Une convergence du modèle de bilan de masse CMB pour les HAP est obtenue avec l'introduction du profil industriel IND12, permettant ainsi l'étude plus fine des phénomènes de pollution des composés organiques constituant les particules. La comparaison des modèles de détermination des sources de HAP sur les différents sites étudiés a permis de valider leur utilisation pour les sources industrielles et de combustion du bois. Mais des questionnements subsistent, sur la « non reconstruction » des contributions des émissions véhiculaires par le CMB vis-à-vis des HAP. L'hypothèse avancée est la trop faible part de HAP dans les profils « source véhiculaire » utilisés et le facteur de confusion qui peut exister avec les hopanes, traceurs couramment considérés comme spécifiques à cette source. La détection en quantité importante des hopanes dans les émissions de l'usine peut confirmer certaines précautions à prendre concernant leur application en tant que traceur de la source trafic sur certains sites. Le site de Lyon a permis de confirmer ces hypothèses avec les mêmes parts « non reconstruites » pour les émissions véhiculaires. Ce site valide l'application du profil industriel créé en vallée alpine, sur des sites urbains pouvant être influencés par ce type d'émission industrielle. Les résultats obtenus montrent une large contribution aux concentrations de HAP de ces sources sur la saison hivernale et estivale, avec des contributions moyennes de l'ordre de 40% et 84% respectivement. Cette contribution industrielle très élevée, en été pour les concentrations de HAP est, cependant à considérer avec retenue. En effet, en raison de la méconnaissance de toutes les sources sur un site aussi complexe (site urbain avec une forte présence d'activités industrielles diverses), un nombre encore limité de profil de source d'émissions de HAP ont été introduit dans le CMB. En cela réside l'une des limites de ces approches CMB, qui nécessitent une connaissance poussée des influences des différentes sources et de leurs profils chimiques.

Pour terminer, l'utilisation des HAPS, à l'intérieur d'approches combinées pour la détermination statistiques des sources de PM de type organiques/PMF, a été réalisée sur des échantillons de Lens, un site urbain du nord de la France. Avec des résultats statistiques très corrects, cette nouvelle approche permet d'identifier plus finement les différents facteurs à l'aide des composés organiques introduits dans le modèle. Ainsi l'attribution de certains facteurs ne se base plus essentiellement sur des espèces d'une seule fraction comme les métaux, mais par une convergence des informations portées par les différents composés chimiques constitutifs des PM. Les composés organiques comme les HAP et HAP soufrés ont permis d'identifier une source supplémentaire, de type « combustion de charbon », difficilement séparable par les approches classiques ETM/PMF en raison de la faible spécificité de ces sources vis-à-vis des espèces métalliques. Cette source a une contribution saisonnière typique des sources liées aux activités de chauffage comme la combustion du bois. L'hypothèse de la source de combustion de charbon et plus particulièrement de la combustion de charbon présente au sein des centrales thermiques utilisant ce combustible, est confirmée par la présence de l'une d'entre elles en proximité du site étudié. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques soufrés semblent, sur certains sites, être traceurs d'un groupement plus large de sources d'émissions que celles identifiées en vallées alpines. Ces composés sont alors spécifiques à un groupe de sources utilisant la matière carbonée mais ils ne sont pas uniques à une seule source.

L'ensemble de ces travaux montre l'intérêt croissant de l'exploration des composés organiques constitutifs de la matière particulaire. Leur utilisation permet une amélioration



des connaissances des sources des PM mais aussi des composés organiques comme les HAP. Ces travaux ont conduit au développement de méthodes d'analyse de nouveaux composés organiques (méthylés HAP, HAP soufrés) à l'aide des appareils disponibles au laboratoire et à l'expansion de leur analyse sur plusieurs sites d'étude régionale en vallées alpines ou sur des sites à typologie d'émissions plus complexes en France. Au sein du laboratoire LCME, il est à présent possible d'effectuer une spéciation chimique fine de la fraction organique de particules atmosphériques prélevées, avec la quantification de plus de 85 composés sur un pas de temps d'analyse raisonnable (< 2 heures/échantillon). Cette diversité de composés, comprenant essentiellement des composés de la famille des n-alcanes, des hopanes, des monosaccharides anhydres, des HAP, HAP substitués et des HAP soufrés, permet une vision complémentaire aux analyses déjà réalisées sur les autres fractions de l'aérosol (EC/OC, éléments-traces métalliques...).

Les perspectives de ces travaux sont nombreuses avec plusieurs améliorations possibles. L'exploration des composés HAPS sur de nombreux autres sites en France et en Europe permettrait une amélioration de l'identification de l'ensemble de leurs sources. Cette voie d'amélioration des connaissances de ces composés est déjà avancée avec la recherche de ces composés sur une grande partie de sites de prélèvement dans le cadre d'études auxquelles participe le laboratoire LCME. Nous pouvons citer, la détection de ces composés dans l'atmosphère de Fos sur Mer en collaboration avec le laboratoire LCP, pouvant indiquer une source liée à la pétrochimie éventuellement. Ces composés sont aussi recherchés au sein de plusieurs sites transfrontaliers, entre la France et l'Italie, du programme d'étude Alcotra/Part'Aéra. Cela permettra aussi d'évaluer sur un plus long terme le comportement de ces composés dans l'atmosphère vis-à-vis de la réactivité atmosphérique. Ces connaissances pourront éventuellement, à terme, faire que ces composés et plus exactement le benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) soit proposé comme traceur opérationnel pour l'étude de l'influence d'un ensemble d'activités industrielles sur les concentrations en polluants atmosphériques.

Les modèles de régression non linéaire restent encore à être évalués sur un nombre de sites plus importants mais ils constituent une alternative intéressante aux méthodologies classiques pour l'étude des sources de HAP. L'information météorologique n'est, à l'heure actuelle, pas complètement exploitée dans la méthodologie de calcul des contributions des sources de ce modèle. Il serait possible d'envisager un développement des résultats du modèle afin de pouvoir quantifier l'influence de ces inversions sur les concentrations observées, particulièrement au sein des vallées alpines en hiver. Dans un souci de réglementation, ces approches pourraient être appliquées à seulement quelques HAP dont le benzo(a)pyrène permettant ainsi de répondre à certaines demandes d'acquisitions de nouvelles compétences des AASQA pour mener à bien le rôle de surveillance qui leur est attribué. De plus, la généralisation de l'utilisation des appareils de mesure optique comme les aéthalomètres AE33 par les AASQA, permettrait l'évaluation de cette approche de déconvolution des sources de HAP, à partir de données chimiques limitées et pour des sites de typologie simple en termes de sources.

Certains de ces travaux, ont déjà été valorisés sous plusieurs formes (cf en ANNEXE : liste des différentes valorisations des travaux de thèse). La base de données de Lens constitue l'une des premières séries d'échantillons annuels sur laquelle une spéciation chimique aussi complète des différentes fractions des PM a été réalisée. Cette base de données fait l'objet d'une proposition d'être mise à disposition au niveau européen afin de permettre une inter-

comparaison européenne des différentes équipes travaillant sur l'estimation et la quantification des sources de PM dans l'atmosphère. Ceci est proposé dans le but d'une harmonisation des méthodes à l'échelle de l'Europe.

Au niveau régional, ces travaux vont continuer à être exploités dans le cadre d'une thèse débutée en septembre 2013 sur l'évaluation des politiques de modernisation du parc d'appareils de chauffage au bois à l'échelle de la vallée de l'Arve qui s'inscrit dans le projet DECOMBIO. Au niveau local, le projet similaire sur la commune de Lanslebourg, qui avait été mis en place depuis 2012, n'est actuellement pas reconduit en raison du faible taux de renouvellement des appareils de chauffage au bois. Une perspective d'une réévaluation de la situation du village est possible à l'horizon de l'automne et de l'hiver 2015.

## Références et Annexes

---



# Table des figures

<i>Figure 1</i> : Bilan du forçage radiatif ( $W.m^{-2}$ ) de différents constituants de l'atmosphère. ....	9
<i>Figure 2</i> : à gauche, photo du smog de Londres en 1952 ; à droite, corrélation entre l'importance des fumées et le taux de mortalité durant cette période (adaptée de [279]). .....	10
<i>Figure 3</i> : Distribution en masse, en nombre, en surface et en volume selon la taille des particules dans l'aérosol atmosphérique ([224], [225]). ....	13
<i>Figure 4</i> : Composition chimique de l'aérosol particulaire en $PM_{2.5}$ et $PM_{10}$ sur différentes typologies de sites Européens (adaptée de [193]). ....	14
<i>Figure 5</i> : Ratio OM/OC par mesure en ligne AMS de différents aérosols ambiants, facteurs de sorties AMS/PMF à Mexico et mesures en laboratoire de différentes sources d'émissions ([2]). ....	15
<i>Figure 6</i> : Structure chimique des HAP classés prioritaires par l'US-EPA ([197]). ....	18
<i>Figure 7</i> : Schéma de formation des HAP lors des processus de combustion ([200]). ....	19
<i>Figure 8</i> : Description des principaux hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Soufrés (HAPS) (modifiée ([8])). ....	21
<i>Figure 9</i> : Comparaison des vitesses de dégradations sous irradiation de différents HAPS (Source : [24]). ....	23
<i>Figure 10</i> : Chromatogramme d'un échantillon de site urbain en GC/MS de la fraction aliphatique (a) phase gaz (b) phase particulaire (modifiée [23]). ....	25
<i>Figure 11</i> : Profils relatifs des hopanes par rapport au $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Hopane des différentes sources de combustion ([295]). ....	26
<i>Figure 12</i> : Répartition à l'échelle mondiale des concentrations en Lévo-glucosan ([103]). ....	27
<i>Figure 13</i> : Répartition des émissions en HAP à l'échelle du globe (Source : [228]). ....	29
<i>Figure 14</i> : Emissions des HAP par secteur en France de 1990 à 2011 (Source: CITEPA/Format SECTEN avril 2013). ....	29
<i>Figure 15</i> : Moyenne en benzo(a)pyrène mesurés sur les sites ruraux en France. Ligne en pointillée : valeur cible 2012. (Sources : Rapport Particul'Air [185] ; Rapport Lanslebourg) ....	33
<i>Figure 16</i> : Bilan annuel 2013 des activations des dispositifs préfectoraux d'information et d'alerte sur l'ensemble de la région Rhone-Alpes du 1 <sup>er</sup> janvier au 18 décembre 2013. (Source : Air Rhône-Alpes) ....	34
<i>Figure 17</i> : Inventaire d'émission sectoriel pour les particules et HAP dans les vallées de la Maurienne, de la Tarentaise et de l'Arve en 2010. (Source: Air Rhône-Alpes) ....	35
<i>Figure 18</i> : Profil thermique vertical lors de la présence d'une couche d'inversion. (Source : ADEME modifiée) ....	38
<i>Figure 19</i> : Structure moléculaire des deux traceurs spécifiques de source : le lévoglucosan (a) et le $17\alpha(H),21\beta(H)$ -Hopane (b). ....	40
<i>Figure 20</i> : Corrélation entre IP et B(ghi)P (a) et ratio B(ghi)P/EC en fonction de IP/EC (b) pour la détermination qualitative des sources d'émissions à Hong Kong ([289]). ....	42
<i>Figure 21</i> : Séparation des sources d'émissions de HAP par ACP de prélèvements atmosphériques sur filtre ([128]). ....	43
<i>Figure 22</i> : Etat du niveau de connaissance des sources selon les modèles récepteurs utilisés. ([49]) ....	44
<i>Figure 23</i> : Représentation de 3 différents ratio HAP et leurs différentes valeurs selon les sources d'émission ([79]). ....	50
<i>Figure 24</i> : Exemple d'application de l'approche ratio-ratio HAP/HAP ([175]). ....	51
<i>Figure 25</i> : Schéma des différents éléments et photographie d'un préleveur d'aérosol haut-débit largement utilisé dans ce travail de thèse. Légende : (1) tête de prélèvement de type cyclone, (2) chambre de séparation et porte filtre, (3) mesure pression/température, (4) débitmètre volumique à flotteur, (5) microprocesseur de contrôle, (6) pompe équipée d'un silencieux. (Source : Digitel) ....	61

<i>Figure 26</i> : Schéma de fonctionnement des différentes têtes de prélèvement PM <sub>10</sub> /PM <sub>2.5</sub> (a) par impaction ou (b) par cyclone. (Source : Digitel) .....	63
<i>Figure 27</i> : Schéma de fonctionnement et photo d'un TEOM-FDMS. (Source : Air Franche-Comté).....	66
<i>Figure 28</i> : Photos d'un aethalomètre modèle AE-31 et de la bande d'échantillonnage.....	67
<i>Figure 29</i> : Corrélations des coefficients d'absorption à 880 nm ( $b_{abs}$ ) calculés à partir des procédures de corrections des mesures optiques de l'AE-31 proposées par Weingartner et al. (2003) ([274]) et par Virkkula et al. (2007) ([267]) sur les sites de Passy et de Lanslebourg.....	69
<i>Figure 30</i> : Photos (a) du laboratoire mobile "POPSTAR <sup>2</sup> " surmonté du mat météorologique à Lanslebourg, (b) d'une station météo autonome de Air Rhône-Alpes, (c) d'un i-button et son boîtier pour les mesures de températures le long des pentes.....	70
<i>Figure 31</i> : Principe de fonctionnement et conditions d'extraction à l'ASE pour les échantillons prélevés sur filtre. (Source : Dionex).....	71
<i>Figure 32</i> : Photo et schéma de principe de l'analyseur Sunset Lab EC/OC. (Source : Paul Scherrer Institut).....	72
<i>Figure 33</i> : Comparaison des concentrations en EC et OC déterminées suivant les protocoles EUSAAR2 et NIOSH pour les échantillons en champ proche du site industriel de SGL Carbon à Chedde. ....	74
<i>Figure 34</i> : Réaction de dérivation des composés polaires avec le BSTFA avant l'analyse en GC/MS ([290]). ....	75
<i>Figure 35</i> : Chromatogrammes GC/MS pour les deux types d'acquisition (a) sur l'ion extrait 85 en scan et (b) les différentes fenêtres SIR pour un échantillon SRM urban Dust 1649b.....	79
<i>Figure 36</i> : Localisation et nature des différents sites de mesure. (Source : Google Earth)....	84
<i>Figure 37</i> : Localisation des sites de fonds de vallées : (a) dans la vallée de la Tarentaise et (b) dans la vallée de l'Arve.....	86
<i>Figure 38</i> : Photo du village de Lanslebourg, site de prélèvement en Haute Maurienne, Savoie. ....	86
<i>Figure 39</i> : Photo du site industriel avec la localisation et la nature des principaux ateliers émetteurs de polluants. ....	95
<i>Figure 40</i> : Schéma du procédé de fabrication de matériaux carbonés ou graphitiques (Source : SGL Carbon modifié). Pointillés bleu : ateliers A ; vert : ateliers B ; orange : atelier C ; rouge : ateliers D.....	96
<i>Figure 41</i> : Evolution de l'agencement tridimensionnel des atomes de carbone pendant la graphitisation ([153]).....	97
<i>Figure 42</i> : Photos des sites d'échantillonnage en air ambiant. À gauche site n°1 et à droite site n°2. ....	100
<i>Figure 43</i> : Photo du site d'échantillonnage en air intérieur avec le préleveur bas-débit et l'aéthalomètre AE-31 dans sa caisse de protection. ....	101
<i>Figure 44</i> : Bilans de masse en concentrations relatives des particules collectées au niveau des émissions canalisées de plusieurs ateliers de l'usine.....	102
<i>Figure 45</i> : Profils chimiques des métaux en concentrations relatives dans les émissions canalisées.....	103
<i>Figure 46</i> : Facteurs d'enrichissement des métaux dans les émissions canalisées par rapport au fond atmosphérique moyen en "milieu rural exposé". ....	105
<i>Figure 47</i> : Profils chimiques en HAP pour les émissions canalisées de l'usine.....	107
<i>Figure 48</i> : Profils chimiques des HAP méthylés pour les échantillons filtre du conditionneur et du malaxeur. ....	107
<i>Figure 49</i> : Profils chimiques des composés traceurs de source: (a) HAPS (combustion de charbon) et (b) Hopanes (combustion d'huile).....	109
<i>Figure 50</i> : Variations saisonnières du bilan de masse des particules collectées en site ambiant (site 1et 2) et en air intérieur (site CRU). ....	110

<i>Figure 51 : Profils chimiques saisonniers des métaux en concentrations relatives dans les émissions diffuses et « box plot » des concentrations en ETM (<math>\mu\text{g.m}^{-3}</math>) sur chaque site.</i>	112
<i>Figure 52 : Facteurs d'enrichissement des métaux dans les émissions diffuses par rapport au fond atmosphérique moyen en "milieu rural exposé".</i>	113
<i>Figure 53 : Profils chimiques des n-alcanes sur les différents sites en hiver et en été. Les profils de la littérature utilisés sont la combustion de gaz naturel ([208]) et la combustion de charbon ([295]).</i>	114
<i>Figure 54 : Profils chimiques saisonniers des HAP particuliers en concentrations relatives dans les émissions diffuses et « box plot » des concentrations en HAP (<math>\text{ng.m}^{-3}</math>) sur chaque site. Les profils d'émissions de la littérature utilisés sont la production d'aluminium ([18]) et les émissions de cokerie ([162]).</i>	116
<i>Figure 55 : Profils chimiques saisonniers des HAP méthylés en concentrations relatives dans les émissions diffuses et « box plot » des concentrations en (<math>\text{ng.m}^{-3}</math>).</i>	117
<i>Figure 56 : Profils chimiques saisonniers en concentrations relatives dans les émissions diffuses et « box plot » des concentrations en HAPS en (<math>\text{ng.m}^{-3}</math>).</i>	118
<i>Figure 57 : Approches ratio-ratio B(bk)F et B(ghi)P normalisés par (a) IP et (b) B(a)P pour l'étude de l'influence des sources de combustion sur les HAP des échantillons en champ proche. Réf. des points « source » : de la combustion de charbon ([43], [133], [170], [286], [295]), des émissions de cokerie ([162]), de la production d'aluminium ([18]), des émissions d'aciérie ([253], [286]), des émissions véhiculaires ([93], [142]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).</i>	120
<i>Figure 58 : Approches ratio-ratio (a) B(ghi)P/ EC vs IP/EC et (b) HP4/EC vs HP3/EC pour l'étude de l'influence des sources de combustion sur les PM des échantillons en champ proche. Réf. des points « source » : des émissions de cokerie ([162]), des émissions véhiculaires ([93], [142]), des émissions d'essences catalysées et non catalysées ([206]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).</i>	121
<i>Figure 59 : "Box plots" des concentrations en BNT(2,1) mesurées sur les différents sites à chaque saison.</i>	123
<i>Figure 60 : Profil chimique de l'« industrie du carbone » exprimé en <math>\text{g.g}^{-1}\text{oc}</math> des composés organiques traceurs utilisés dans le modèle CMB. Comparaison avec des profils CMB couramment utilisés dans la littérature : Emissions véhiculaire en tunnel ([93]), Combustion de bois dur ([74]) et combustion de gaz naturel ([208]).</i>	125
<i>Figure 61 : Mise en évidence de l'influence de la combustion du bois et de la source « industrie du carbone » par les approches ratio-ratio (a) HAP/IP et (b) HAP/B(a)P.</i>	134
<i>Figure 62 : Mise en évidence de l'influence de la source des émissions « véhiculaires en tunnel » par l'approche ratio-ratio IP et B(ghi)P normalisés par l'EC. Réf. des points « source » : des émissions de cokerie ([162]), des émissions véhiculaires ([93]), des émissions d'essences catalysées et non catalysées ([206]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).</i>	135
<i>Figure 63 : Evolutions temporelles des concentrations en HAP en lien avec les gradients thermiques verticaux à Passy en février 2010 et avril 2011.</i>	141
<i>Figure 64 : Concentrations en HAP mesurées/modélisées et les résidus de l'équation de régression en février 2010 et avril 2011 sans prise en compte de la source industrielle.</i>	143
<i>Figure 65 : Corrélation entre la variable explicative (somme des 3 HAP particuliers) et les concentrations en BNT(2,1) mesurées à Passy en février 2010.</i>	143
<i>Figure 66 : Concentrations en HAP mesurées/modélisées et les résidus de l'équation de régression en février 2010 et avril 2011 avec prise en compte de la source industrielle.</i>	144
<i>Figure 67 : Contributions relatives des différentes sources de HAP calculées par le modèle MRN à Passy en février 2010 (à gauche) et avril 2011 (à droite). En ligne rouge les concentrations de chaque traceur par rapport à la source correspondante.</i>	146

<i>Figure 68 : Bilans de masse moyens de la composition chimique globale et de la spéciation organique des particules collectées sur le site de Passy et de La Léchère en hiver 2013.</i>	148
<i>Figure 69 : Bilan de masse moyen de la composition chimique globale et de la spéciation organique des particules collectées sur le site de proximité routière du Fayet en hiver 2013.</i>	150
<i>Figure 70 : Bilan de masse moyen de la composition chimique globale et de la spéciation organique des particules sur le site de Lanslebourg lors de la campagne hivernale.</i>	151
<i>Figure 71 : Evolutions temporelles des gradients thermiques et des concentrations horaires des PM<sub>10</sub> mesurées sur les sites (a) de Passy et (b) de La Léchère entre le 24 janvier et le 17 mars 2013.</i>	153
<i>Figure 72 : Evolutions temporelles du gradient thermique et des concentrations horaires en BC et PM<sub>10</sub> mesurées à Lanslebourg entre le 10 janvier et le 5 février 2013.</i>	154
<i>Figure 73 : Approches ratio-ratio B(bk)F et B(ghi)P normalisés par (a) IP et (b) B(a)P pour l'étude de l'influence des sources des HAP sur le site de Passy (cercles bleus) et de La Léchère (triangles vert) pendant l'hiver 2013. Réf. des points « source » : de la combustion de charbon ([43], [133], [170], [286], [295]), des émissions de cokerie ([162]), de la production d'aluminium ([18]), des émissions d'aciérie ([253], [286]), des émissions véhiculaires ([93], [142]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).</i>	155
<i>Figure 74: Part relative de la variable [3HAP] par rapport aux concentrations de HAP particulières.</i>	157
<i>Figure 75 : Résultats des contributions des sources de HAP calculées par le modèle MRNL pour les sites (a) de Passy et de (b) La Léchère.</i>	160
<i>Figure 76 : Contributions des sources de HAP estimées par le modèle de régression sur le site de proximité routière du Fayet, hiver 2013.</i>	161
<i>Figure 77 : Répartition des sources de BC (trafic et bois) par le modèle aéthalomètre à Lanslebourg depuis Septembre 2012. Les numéros correspondants aux campagnes saisonnières intensives de prélèvement de l'aérosol : n°1=printemps, n°2=été, n°3=automne et n°4=hiver.</i>	165
<i>Figure 78 : Contributions des sources de HAP estimées par le modèle de régression intégrant des données de mesure optique du BC et dynamique des concentrations en Lévo-glucosan sur le site de Lanslebourg en hiver 2014.</i>	167
<i>Figure 79 : Influence des différentes sources de combustion émettrice de PM au sein des vallées alpines par les approches ratio-ratio (a) HAP/EC et (b) Hopanes/EC. Réf. des points « source » : des émissions de cokerie ([162]), des émissions véhiculaires ([93], [142]), des émissions d'essences catalysées et non catalysées ([206]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74]).</i>	176
<i>Figure 80 : Proportions de bois dur et tendre brûlés, estimées par l'approche monotracteur sur les sites de vallées en période hivernale ; l'indice n étant le nombre d'échantillons pris en compte.</i>	178
<i>Figure 81 : Résultats des contributions des sources de HAP calculées par le modèle CMB pour les sites de (a) Passy et de (b) La Léchère.</i>	183
<i>Figure 82 : Résultats des contributions des sources de HAP calculées par le modèle CMB pour le site de proximité routière du Fayet.</i>	184
<i>Figure 83 : Comparaison des contributions de la combustion du bois (haut) et de l'industrie (bas) calculées à partir des différentes approches : monotracteur (MM), bilan de masse (CMB) et modèle de régression (MRNL) pour le site de mesure de Passy.</i>	186
<i>Figure 84 : Contributions moyennes pour les sources « industrie du carbone » et « combustion du bois » obtenues sur chaque site selon la méthodologie utilisée.</i>	186
<i>Figure 85 : Variations saisonnières moyennes de la composition chimique globale et de la spéciation organique des particules collectées sur le site urbain de « Lyon centre » en 2012.</i>	188
<i>Figure 86 : Influence des différentes sources de PM sur le site urbain de Lyon par les approches ratio-ratio (a) HAP/EC et (b) Hopanes/EC. Réf. des points « source » : des émissions de cokerie ([162]), des émissions véhiculaires ([93], [142]), des émissions</i>	



<i>d'essences catalysées et non catalysées ([206]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74])</i> .....	190
<i>Figure 87 : Résultats des contributions des sources de HAP calculées par le modèle CMB pour le site urbain « Lyon centre » en hiver 2012 (a) et au printemps 2012 (b)</i> .....	192
<i>Figure 88 : Comparaison des concentrations en benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène (BNT(2,1)) mesurées à Lens et sur l'ensemble des autres sites d'étude de ces travaux de thèse selon la saison considérée</i> .....	195
<i>Figure 89 : Approches ratio-ratio (a) HAP/EC selon les températures journalières et (b) HAP/B(a)P selon les concentrations journalières en ozone sur le site de Lens 2011-2011. Réf. des points « source » : de la combustion de charbon ([43], [133], [170], [286], [295]), des émissions de cokerie ([162]), de la production d'aluminium ([18]), des émissions d'aciérie ([253], [286]), des émissions véhiculaires ([93], [142]) et de la combustion de bois dur et tendre ([74])</i> .....	196
<i>Figure 90 : Principaux facteurs confirmés par l'introduction des composés organiques</i> .....	201
<i>Figure 91 : Facteur supplémentaire identifié à l'aide des composés organiques traceurs de source de « combustion de charbon »</i> .....	203
<i>Figure 92 : Comparaison des contributions relatives des sources de PM<sub>10</sub> identifiées par l'approches organiques/PMF et ETM/PMF en moyenne annuelle et selon les saisons</i> .....	204
<i>Figure 93 : Comparaison des chromatogrammes GC/MS obtenus pour un échantillon (courbe rouge) et une solution étalon (courbes verte et violette). (*)= m/z de quantification</i> .....	252
<i>Figure 94 : Carte de France des sites de prélèvement avec fond relief (base de données ALTI, IGN)</i> .....	255
<i>Figure 95 : Caractéristiques générales des sites</i> .....	255
<i>Figure 96 : Schéma explicatif de la représentation par "boxplot"</i> .....	256
<i>Figure 97 : Profils d'élévation et positions des appareils de mesure de température installés le long des pentes dans la vallée de l'Arve (5 appareils) et de Tarentaise (7 appareils). (Source : Google Earth)</i> .....	259
<i>Figure 98 : Profil d'élévation et positions des installations de nivoculture (7 canons à neige) de la station de Val-Cenis Vanoise. (Source : Google Earth)</i> .....	260
<i>Figure 99 : Variations temporelles des contributions des sources de PM<sub>10</sub> calculées par la méthodologie CMB dans la vallée de la Tarentaise à La Léchère (a) et de l'Arve à Passy (b) en hiver 2013</i> .....	261
<i>Figure 100 : Variations temporelles des contributions des sources de PM<sub>10</sub> calculées par la méthodologie CMB sur le site de proximité routière du Fayet</i> .....	262
<i>Figure 101 : Variations temporelles des contributions des sources de PM<sub>10</sub> calculées par la méthodologie CMB sur le site de « Lyon centre » en hiver 2012 (a) et printemps 2012 (b)</i> .....	263
<i>Figure 102 : Comparaison des contributions de la combustion du bois (haut) et de l'industrie (bas) calculées à partir des différentes approches : monotracteur (MM), bilan de masse (CMB) et modèle de régression (MRNL) pour le site de mesure de La Léchère</i> .....	264
<i>Figure 103 : Profils de source en concentrations relatives pour chaque espèce (à gauche) et évolutions temporelles (à droite) des contributions des sources correspondantes</i> .....	267



# Table des tableaux

Tableau 1 : Concentrations moyennes en soufre dans les carburants en EU depuis 2001.....	22
Tableau 2 : Emissions des HAP, particules totales, PM <sub>2.5</sub> et PM <sub>1</sub> pour le secteur chauffage domestique en France en 2011. (Source: CITEPA).....	31
Tableau 3 : Emissions des HAP, particules totales, PM <sub>2.5</sub> et PM <sub>1</sub> pour les sources mobiles en France en 2011. (Source: CITEPA) .....	32
Tableau 4 : Emissions moyennes de PM <sub>10</sub> en 2010 pour le secteur industriel. (Source: Air Rhône-Alpes) .....	36
Tableau 5 : Exemples de ratio spécifique de HAP selon les sources d'émission.....	40
Tableau 6 : Récapitulatif des valeurs de $\alpha$ déterminées dans la littérature selon la nature de l'aérosol.....	49
Tableau 7 : Récapitulatif des modèles récepteurs pour la détermination des sources de HAP. ....	53
Tableau 8 : Programmes de température du four selon les protocoles NIOSH et EUSAAR2 avec les modifications apportées pour certains échantillons. ....	73
Tableau 9 : Programme du gradient d'élution pour l'analyse des HAP par HPLC-Fluo. ....	75
Tableau 10 : Caractéristiques d'analyse par GC/MS pour les composés polaires. ....	76
Tableau 11 : Caractéristiques d'analyse par GC/MS pour les composés apolaires. ....	77
Tableau 12 : Liste des familles de composés organiques analysés en mode SIFI avec leurs m/z de quantification correspondants.....	78
Tableau 13 : Pourcentages des rendements d'extraction des composés organiques quantifiés par GC/MS en mode SIFI issus de 15 échantillons sur plusieurs mois. ....	81
Tableau 14 : Pourcentages des rendements d'extraction des monosaccharides anhydres quantifiés par GC/MS en mode scan après dérivation issus de 15 échantillons sur plusieurs mois.....	82
Tableau 15 : Performances analytiques en GC/MS SIFI selon la famille de composé organique.....	83
Tableau 16 : Tableau de synthèse des échantillons utilisés dans ces travaux et des programmes de recherche associés. ....	88
Tableau 17 : Pourcentage des émissions diffuses par rapport aux émissions totales (diffuses+canalisées) pour l'atelier CRU selon les polluants analysés.....	99
Tableau 18 : Récapitulatif des valeurs de CPI calculées pour la gamme C <sub>19</sub> -C <sub>36</sub> sur les différents sites (moyenne (min-max)).....	115
Tableau 19 : Ratio <b>3HAP</b> /BNT(2,1) pour l'ensemble des sites industriels à chaque saison (moyenne (min - max)).....	124
Tableau 20 : Performances statistiques du modèle et paramètres de régression calculés pour les différents sites en vallées alpines. ....	158
Tableau 21 : Valeurs des $\sigma_{abs}(\lambda)$ à 470, 880 et 950 nm proposées par le fabricant des AE31 et les valeurs calculées à partir des mesures de carbone suie durant les campagnes saisonnières à Lanslebourg.....	164
Tableau 22 : Performances statistiques du modèle et paramètres de régression calculés pour le site de Lanslebourg. ....	166
Tableau 23 : Performances statistiques obtenues par rapport à l'OC en utilisant différents profils industriels dans le CMB en vallées alpines. ....	181
Tableau 24 : Résultats obtenus par le CMB pour l'estimation des concentrations d'OM, d'EC, de PM et d'HAP sur les sites en vallées alpines en période hivernale. ....	182
Tableau 25 : Résultats obtenus par le CMB pour l'estimation des concentrations d'OM et d'HAP sur le site de Lyon en hiver et printemps 2012. ....	191
Tableau 26 : Valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) entre les concentrations mesurées et modélisées par l'approche organiques/PMF. ....	200
Tableau 27 : Récapitulatif des protocoles de correction utilisés dans ces travaux de thèse. .	245
Tableau 28 : Récapitulatif des composés organiques analysés en GC/MS SIFI.....	246

Tableau 29 : Limites de quantification (LQ) déterminée pour chaque composé organique analysé en GC/MS SIFI.....	253
Tableau 30 : Résultats de la procédure de "Bootstrap" pour la solution à 10 facteurs dans l'approche organiques/PMF. ....	265

## Références Bibliographiques

- [1] D.E. Abbey, N. Nishino, W.F. McDonnell, R.J. Burchette, S.F. Knutsen, W.L. Beeson, and J.X. Yang. Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American journal of respiratory and critical care medicine*, 159(2):373–382, 1999.
- [2] A.C. Aiken, P. F. DeCarlo, J.H. Kroll, D.R. Worsnop, J.A. Huffman, K.S. Docherty, I. M. Ulbrich, C. Mohr, J.R. Kimmel, D. Sueper, et al. O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 42(12):4478–4485, 2008.
- [3] A. Albinet, E. Leoz-Garziandia, H. Budzinski, E. Villenave, and J.-L. Jaffrezo. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two french alpine valleys: Part 1: Concentrations, sources and gas/particle partitioning. *Atmospheric Environment*, 42(1):43 – 54, 2008.
- [4] D.A. Azevedo, L.S. Moreira, and D.S. de Siqueira. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, brazil. *Atmospheric Environment*, 33(30):4987–5001, 1999.
- [5] K.E. Altieri, A.G. Carlton, H.-J. Lim, B.J. Turpin, and S.P. Seitzinger. Evidence for oligomer formation in clouds: Reactions of isoprene oxidation products. *Environmental science & technology*, 40(16):4956–4960, 2006.
- [6] C. Alves, C. Pio, A. Carvalho, and C. Santos. Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central europe and a boreal forest. *Chemosphere*, 63(1):153–164, 2006.
- [7] C. Alves, C. Pio, and A. Duarte. Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban portuguese areas. *Atmospheric Environment*, 35(32):5485–5496, 2001.
- [8] J.T. Andersson, A. Hegazi, and B. Roberz. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles as information carriers in environmental studies. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386:891–905, 2006. 10.1007/s00216-006-0704-y.
- [9] J.T. Andersson. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles II. Photochemical stability of the potential oil pollution markers phenanthrenes and dibenzothiophenes. *Chemosphere*, 27(11):2097–2102, 1993.
- [10] J.T. Andersson and S. Bobinger. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles. II. photochemical oxidation of benzo [b] thiophene in aqueous solution. *Chemosphere*, 24(4):383–389, 1992.
- [11] J.T. Andersson and B. Schmid. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles iv. determination of polycyclic aromatic compounds in a shale oil with the atomic emission detector. *Journal of Chromatography A*, 693(2):325–338, 1995.
- [12] G. Andreou and S. Rapsomanikis. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in the urban atmosphere of Athens. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1):363 – 373, 2009.
- [13] P. Anttila, P. Paatero, U. Tapper, and O. Järvinen. Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, 29(14):1705–1718, 1995.
- [14] G. Aymoz, J.-L. Jaffrezo, D. Chapuis, J. Cozic, and W. Maenhaut. Seasonal variation of PM<sub>10</sub> main constituents in two valleys of the french Alps. I: EC/OC fractions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(3):661–675, 2007.

- [15] G. Aymoz. *Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne: évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2005.
- [16] C. Baduel, D. Voisin, and J.-L. Jaffrezo. Seasonal variations of concentrations and optical properties of water soluble hulis collected in urban environments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(9):4085–4095, 2010.
- [17] C. Baduel. *Fraction organique de l'aérosol: Quantification et caractérisation de la fraction HUmic LIke*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2010.
- [18] G. Becker, A. Colmsjö, and C. Östman. Determination of thiaarenes and polycyclic aromatic hydrocarbons in workplace air of an aluminum reduction plant. *Environmental Science & Technology*, 33(9):1321–1327, 1999.
- [19] G. Becker, U. Nilsson, A. Colmsjö, and C. Östman. Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds in airborne particulate by gas chromatography with atomic emission and mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 826(1):57–66, 1998.
- [20] C.A. Belis, J. Cancelinha, M. Duane, V. Forcina, V. Pedroni, R. Passarella, G. Tanet, K. Douglas, A. Piazzalunga, E. Bolzacchini, et al. Sources for pm air pollution in the po plain, italy: I. critical comparison of methods for estimating biomass burning contributions to benzo (a) pyrene. *Atmospheric environment*, 45(39):7266–7275, 2011.
- [21] C.A. Belis, F. Karagulian, B.R. Larsen, and P.K. Hopke. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, 69:94–108, 2013.
- [22] K. Bhaskaran, B. Armstrong, P. Wilkinson, and A. Haines. Air pollution as a carcinogen. *BMJ: British Medical Journal*, 347, 2013.
- [23] X. Bi, G. Sheng, P. Peng, Y. Chen, Z. Zhang, and J. Fu. Distribution of particulate-and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of guangzhou, china. *Atmospheric Environment*, 37(2):289–298, 2003.
- [24] S. Bobinger and J.T. Andersson. Photooxidation products of polycyclic aromatic compounds containing sulfur. *Environmental science & technology*, 43(21):8119–8125, 2009.
- [25] T.C. Bond and R.W. Bergstrom. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. *Aerosol Science and Technology*, 40(1):27–67, 2006.
- [26] C.-E. Boström, P. Gerde, A. Hanberg, B. Jernström, C. Johansson, T. Kyrklund, A. Rannug, M. Törnqvist, K. Victorin, and R. Westerholm. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental health perspectives*, 110(Suppl 3):451, 2002.
- [27] C. Bourotte, M.-C. Forti, S. Taniguchi, M. C. Bicego, and P.A. Lotufo. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in Sao Paulo city, brazil. *Atmospheric Environment*, 39(21):3799 – 3811, 2005.
- [28] R.C. Brandli, T.D. Bucheli, S. Ammann, A. Desaulles, A. Keller, F. Blum, and W.A. Stahel. Critical evaluation of pah source apportionment tools using data from the swiss soil monitoring network. *J. Environ. Monit.*, 10:1278–1286, 2008.
- [29] D.H. Bromwich, J.J. Cassano, T. Klein, G. Heinemann, K.M. Hines, K. Steffen, and J.E. Box. Mesoscale modeling of katabatic winds over Greenland with the polar mm5\*. *Monthly Weather Review*, 129(9):2290–2309, 2001.
- [30] A.S. Brown and R. J.C. Brown. Correlations in polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) concentrations in UK ambient air and implications for source apportionment. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(8):2072–2082, 2012.

- [31] R. J.C. Brown and A.S. Brown. Assessment of the effect of degradation by atmospheric gaseous oxidants on measured annual average benzo [a] pyrene mass concentrations. *Chemosphere*, 90(2):417–422, 2013.
- [32] G. Brulfert, C. Chemel, E. Chaxel, J.-P. Chollet, B. Jouve, and H. Villard. Assessment of 2010 air quality in two alpine valleys from modelling: Weather type and emission scenarios. *Atmospheric Environment*, 40(40):7893 – 7907, 2006.
- [33] P.A. Bzdusek, E.R. Christensen, A. Li, and Q. Zou. Source apportionment of sediment pahs in lake calumet, chicago: Application of factor analysis with nonnegative constraints. *Environmental science & technology*, 38(1):97–103, 2004.
- [34] M.S. Callén, A. Iturmendi, J.M. Lopez, and A.M. Mastral. Source apportionment of the carcinogenic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) associated to airborne pm10 by a pmf model. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3):2064–2076, 2014.
- [35] J.M. Campos-Martin, M.C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas, and J.L.G. Fierro. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 85(7):879–890, 2010.
- [36] Q. Cao, H. Wang, and G. Chen. Source apportionment of PAHs using two mathematical models for mangrove sediments in shantou coastal zone, china. *Estuaries and coasts*, 34(5):950–960, 2011.
- [37] A.M. Caricchia, S. Chiavarini, C. Cremisini, R. Morabito, A. Perini, and M. Pezza. Determination of pah in atmospheric particulates in the area of the italian base in antarctica: Report on monitoring activities during the last three scientific expeditions. *Environmental Pollution*, 87(3):345 – 356, 1995.
- [38] A.M. Caricchia, S. Chiavarini, and M. Pezza. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of naples (italy). *Atmospheric Environment*, 33(23):3731 – 3738, 1999.
- [39] F. Cavalli, M. Viana, K.E. Yttri, J. Genberg, and J.-P. Putaud. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the eusaar protocol. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(1):79–89, 2010.
- [40] F. Cereceda-Balic, E. Kleist, H. Prast, H. Schlimper, H. Engel, and K. Günther. Description and evaluation of a sampling system for long-time monitoring of pahs wet deposition. *Chemosphere*, 49(3):331–340, 2002.
- [41] T.W. Chan, L. Huang, W.R. Leaitch, S. Sharma, J.R. Brook, J.G. Slowik, J.P.D. Abbatt, P.C. Brickell, J. Liggio, S.-M. Li, et al. Observations of OM/OC and specific attenuation coefficients (sac) in ambient fine pm at a rural site in central ontario, canada. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(5):2393–2411, 2010.
- [42] Y.C. Chan, R.W. Simpson, G.H. McTainsh, P.D. Vowles, D.D. Cohen, and G.M. Bailey. Characterisation of chemical species in pm2.5 and {PM10} aerosols in brisbane, australia. *Atmospheric Environment*, 31(22):3773 – 3785, 1997.
- [43] Y. Chen, G. Sheng, X. Bi, Y. Feng, B. Mai, and J. Fu. Emission factors for carbonaceous particles and polycyclic aromatic hydrocarbons from residential coal combustion in china. *Environmental Science & Technology*, 39(6):1861–1867, 2005.
- [44] C.-L. Chou. Sulfur in coals: a review of geochemistry and origins. *International Journal of Coal Geology*, 100:1–13, 2012.
- [45] J.C. Chow, J.G. Watson, D. Crow, D.H. Lowenthal, and T. Merrifield. Comparison of improve and niosh carbon measurements. *Aerosol Science & Technology*, 34(1):23–34, 2001.

- [46] J.C. Chow, J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Frazier, and R.G. Purcell. The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in us air quality studies. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(8):1185–1201, 1993.
- [47] E.R. Christensen and P.A. Bzdusek. PAHs in sediments of the black river and the ashtabula river, ohio: source apportionment by factor analysis. *Water research*, 39(4):511–524, 2005.
- [48] A. Clarke, C. McNaughton, V. Kapustin, Y. Shinozuka, S. Howell, J. Dibb, J. Zhou, B. Anderson, V. Brekhovskikh, H. Turner, et al. Biomass burning and pollution aerosol over north america: Organic components and their influence on spectral optical properties and humidification response. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 112(D12), 2007.
- [49] C. Belis, B. Larsen, F. Amato, I. El Haddad, O. Favez, R. Harrison, P. Hopke, S. Nava, P. Paatero, A. Prevot, et al. European guide on air pollution source apportionment with receptor models. 2013.
- [50] M.C. Coen, E. Weingartner, A. Apituley, D. Ceburnis, R. Fierz-Schmidhauser, H. Flentje, J.S. Henzing, S.G. Jennings, M. Moerman, A. Petzold, et al. Minimizing light absorption measurement artifacts of the aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmos. Meas. Tech*, 3(2):457–474, 2010.
- [51] M. Collaud Coen, E. Weingartner, D. Schaub, C. Hueglin, C. Corrigan, S. Henning, M. Schwikowski, and U. Baltensperger. Saharan dust events at the jungfraujoch: detection by wavelength dependence of the single scattering albedo and first climatology analysis. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(11/12):2465–2480, 2004.
- [52] S. Collet. Emissions liées à la combustion du bois par les foyers domestiques. *Rapport INERIS mai*, 2002.
- [53] A.C. Comrie and J.E. Diem. Climatology and forecast modeling of ambient carbon monoxide in phoenix, Arizona. *Atmospheric Environment*, 33(30):5023–5036, 1999.
- [54] F.J. Conde, J.H. Ayala, A.M. Afonso, and V. González. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from combustion of agricultural and silvicultural debris. *Atmospheric Environment*, 39(35):6654–6663, 2005.
- [55] J.M. Daisey, M.A. Leyko, and T.J. Kneip. Source identification and allocation of polynuclear aromatic hydrocarbon compounds in the New York city aerosol: methods and applications. *Polynuclear aromatic hydrocarbons*, pages 201–215, 1979.
- [56] J.B. Dallarosa, E.C. Teixeira, M. Pires, and J. Fachel. Study of the profile of polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles (PM<sub>10</sub>) using multivariate methods. *Atmospheric Environment*, 39(35):6587 – 6596, 2005.
- [57] M. Dall'Osto, R.M. Harrison, H. Coe, P.I. Williams, and J.D. Allan. Real time chemical characterization of local and regional nitrate aerosols. *Atmospheric chemistry and physics*, 9(11):3709–3720, 2009.
- [58] J.A. De Gouw, C. Warneke, A. Stohl, A.G. Wollny, C.A. Brock, O.R. Cooper, J.S. Holloway, M. Trainer, F.C. Fehsenfeld, E.L. Atlas, et al. Volatile organic compounds composition of merged and aged forest fire plumes from alaska and western canada. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 111(D10), 2006.
- [59] B.S. De Martinis, R.A. Okamoto, N.Y. Kado, L.A. Gundel, and L.R.F. Carvalho. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM<sub>10</sub> collected in Sao Paulo, brazil. *Atmospheric Environment*, 36(2):307–314, 2002.



- [60] S. Decesari, M.C. Facchini, E. Matta, M. Mircea, S. Fuzzi, A.R. Chughtai, and D.M. Smith. Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot. *Atmospheric Environment*, 36(11):1827–1832, 2002.
- [61] P. Di Filippo, C. Riccardi, D. Pomata, and F. Buiarelli. Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl- derivatives associated with a size-segregated urban aerosol. *Atmospheric Environment*, 44(23):2742 – 2749, 2010.
- [62] P. Di Filippo, C. Riccardi, D. Pomata, C. Gariazzo, and F. Buiarelli. Seasonal abundance of particle-phase organic pollutants in an urban/industrial atmosphere. *Water, Air, & Soil Pollution*, 211:231–250, 2010. 10.1007/s11270-009-0295-2.
- [63] C.F. Dietrich. *Uncertainty, Calibration and Probability: The Statistics of Scientific and Industrial Measurement*. Adam Hilger Series on Measurement Science and Technology. A. Hilger, 1991.
- [64] R. Van Dingenen, F. Raes, J.-P. Putaud, U. Baltensperger, A. Charron, M.-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.-C. Hansson, R.M. Harrison, C. Hüeglin, A.M. Jones, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, F. Palmgren, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, H. ten Brink, P. Tunved, K. Toth, B. Wehner, E. Weingartner, A. Wiedensohler, and P. Wahlin. A European aerosol phenomenology - 1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 38(16):2561 – 2577, 2004.
- [65] D.W. Dockery, C.A. Pope, X. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris, and F.E. Speizer. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *New England Journal of Medicine*, 329(24):1753–1759, 1993. PMID: 8179653.
- [66] T.D. Durbin, J.R. Collins, J.M. Norbeck, and M.R. Smith. Effects of biodiesel, biodiesel blends, and a synthetic diesel on emissions from light heavy-duty diesel vehicles. *Environmental science & technology*, 34(3):349–355, 2000.
- [67] A. Dvorska, G. Lammel, and J. Klanova. Use of diagnostic ratios for studying source apportionment and reactivity of ambient polycyclic aromatic hydrocarbons over central europe. *Atmospheric Environment*, 45(2):420 – 427, 2011.
- [68] A. Dvorska, K. Komprdova, G. Lammel, J. Klanova, and H. Placha. Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central europe—seasonal levels and limitations for source apportionment. *Atmospheric Environment*, 46:147–154, 2012.
- [69] V.O. Elias, B. R.T. Simoneit, R.C. Cordeiro, and B. Turcq. Evaluating levoglucosan as an indicator of biomass burning in carajas, Amazonia: A comparison to the charcoal record. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(2):267–272, 2001.
- [70] G.-C. Fang, Y.-S. Wu, J.-C. Chen, C.-N. Chang, and T.-T. Ho. Characteristic of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and source identification for fine and coarse particulates at taichung harbor near taiwan strait during 20042005. *Science of The Total Environment*, 366(2 - 3):729 – 738, 2006.
- [71] O. Favez, I. El Haddad, C. Piot, A. Boréave, E. Abidi, N. Marchand, J.-L. Jaffrezo, J.-L. Besombes, M.-B. Personnaz, J. Sciare, H. Wortham, C. George, and B. D’Anna. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an alpine city (Grenoble, france). *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(12):5295–5314, 2010.
- [72] O. Favez, H. Cachier, J. Sciare, R. Sarda-Estève, and L. Martinon. Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM<sub>2.5</sub> during the winter season in Paris, france. *Atmospheric Environment*, 43(22–23):3640 – 3644, 2009.

- [73] P.M. Fine, G.R. Cass, and B. R.T. Simoneit. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States. *Environmental Science & Technology*, 36(7):1442–1451, 2002.
- [74] P.M. Fine, G.R. Cass, and B. R.T. Simoneit. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of wood types grown in the midwestern and western United States. *Environmental Engineering Science*, 21(3):387–409, 2004.
- [75] P.M. Fine, G.R. Cass, and B. R.T. Simoneit. Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species. *Environmental Engineering Science*, 21(6):705–721, 2004.
- [76] M.P. Fraser, G.R. Cass, and B. R.T. Simoneit. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 33(17):2715–2724, 1999.
- [77] M.J. Fuentes, R. Font, M.F. Gomez-Rico, and I. Martin-Gullon. Pyrolysis and combustion of waste lubricant oil from diesel cars: Decomposition and pollutants. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 79(1-2):215 – 226, 2007. PYROLYSIS 2006: Papers presented at the 17th International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, Budapest, Hungary, 22-26 May 2006.
- [78] M. Furger, J. Dommen, W.K. Graber, L. Poggio, A. S.H. Prévôt, S. Emeis, G. Grell, T. Trickl, B. Gomiscek, B. Neininger, et al. The votalp mesolcina valley campaign 1996–concept, background and some highlights. *Atmospheric Environment*, 34(9):1395–1412, 2000.
- [79] E. Galarneau. Source specificity and atmospheric processing of airborne pahs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*, 42(35):8139-8149, 2008.
- [80] E. Galarneau, T.F. Bidleman, and P. Blanchard. Seasonality and interspecies differences in particle/gas partitioning of pahs observed by the integrated atmospheric deposition network (iadn). *Atmospheric Environment*, 40(1):182 – 197, 2006.
- [81] R.M. Garrett, I.J. Pickering, C.E. Haith, and R.C. Prince. Photooxidation of crude oils. *Environmental science & technology*, 32(23):3719–3723, 1998.
- [82] A. Gelencser, A. Hoffer, G. Kiss, E. Tombacz, R. Kurdi, and L. Bencze. In-situ formation of light-absorbing organic matter in cloud water. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45(1):25–33, 2003.
- [83] M.F.D. Gianini, C. Piot, H. Herich, J.-L. Besombes, J.-L. Jaffrezo, and C. Hueglin. Source apportionment of pm10, organic carbon and elemental carbon at swiss sites: An intercomparison of different approaches. *Science of The Total Environment*, 454-455(0):99 – 108, 2013.
- [84] A. Gogou, N. Stratigakis, M. Kanakidou, and E.G. Stephanou. Organic aerosols in eastern mediterranean: components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry*, 25(1):79–96, 1996.
- [85] G.E. Gordon. Receptor models. *Environmental science & technology*, 22(10):1132–1142, 1988.
- [86] J.O. Grimalt, B.L. Van Drooge, A. Ribes, P. Fernandez, and P. Appleby. Polycyclic aromatic hydrocarbon composition in soils and sediments of high altitude lakes. *Environmental Pollution*, 131(1):13–24, 2004.
- [87] G. Grimmer, J. Jacob, G. Dettbarn, and K.-W. Naujack. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, azaarenes, and thiaarenes emitted from coal-fired residential furnaces by gas chromatography/mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 322:595–602, 1985. 10.1007/BF00464595.

- [88] G. Grimmer, J. Jacob, and K.-W. Naujack. Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 314:29–36, 1983. 10.1007/BF00476507.
- [89] P. Guillaume. Tuberculose et montagne. naissance d'un mythe. *Vingtieme siecle. Revue d'histoire*, pages 32–39, 1991.
- [90] K.E. Gustafson and R.M. Dickhut. Particle/gas concentrations and distributions of pahs in the atmosphere of southern chesapeake bay. *Environmental science & technology*, 31(1):140–147, 1996.
- [91] I. El Haddad, N. Marchand, H. Wortham, C. Piot, J.-L. Besombes, J. Cozic, C. Chauvel, A. Armengaud, D. Robin, and J.-L. Jaffrezo. Primary sources of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in an industrial mediterranean city, marseille. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11(5):2039–2058, 2011.
- [92] I. El Haddad. *Fractions primaire et secondaire de l'aérosol organique: Méthodologies et application à un environnement urbain Méditerranéen, Marseille*. PhD thesis, Université de Provence-Aix-Marseille I, 2011.
- [93] I. El Haddad, N. Marchand, J. Dron, B. Temime-Roussel, E. Quivet, H. Wortham, J.-L. Jaffrezo, C. Baduel, D. Voisin, J.-L. Besombes, and G. Gille. Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in france. *Atmospheric Environment*, 43(39):6190 – 6198, 2009.
- [94] A. Hanedar, K.Alp, B. Kaynak, J. Baek, E. Avsar, and M.T. Odman. Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. *Atmospheric Research*, 99(3):391–399, 2011.
- [95] R.M. Harrison, D. J.T. Smith, and L. Luhana. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science & Technology*, 30(3):825–832, 1996.
- [96] A.H. Hegazi, J.T. Andersson, M.A. Abu-Elgheit, and M.Sh. El-Gayar. Source diagnostic and weathering indicators of tar balls utilizing acyclic, polycyclic and s-heterocyclic components. *Chemosphere*, 55(7):1053 – 1065, 2004.
- [97] J. Heintzenberg, D.C. Covert, and R. Van Dingenen. Size distribution and chemical composition of marine aerosols: a compilation and review. *Tellus B*, 52(4):1104–1122, 2000.
- [98] C.J. Hennigan, A.P. Sullivan, J.L. Collett, and A.L. Robinson. Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals. *Geophysical Research Letters*, 37(9), 2010.
- [99] H. Herich, C. Hueglin, and B. Buchmann. A 2.5 year's source apportionment study of black carbon from wood burning and fossil fuel combustion at urban and rural sites in switzerland. *Atmospheric Measurement Techniques*, 4(7):1409–1420, 2011.
- [100] A. Hoffer, A. Gelencsér, P. Guyon, G. Kiss, O. Schmid, G.P. Frank, P. Artaxo, and M.O. Andreae. Optical properties of humic-like substances (hulis) in biomass-burning aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11):3563–3570, 2006.
- [101] D. Hoffmann, A. Tilgner, Y. Iinuma, and H. Herrmann. Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study. *Environmental science & technology*, 44(2):694–699, 2009.
- [102] P.K. Hopke. *Receptor modeling for air quality management*, volume 7. Elsevier, 1991.
- [103] Q.-H. Hu, Z.-. Xie, X.-M. Wang, H. Kang, and P. Zhang. Levoglucosan indicates high levels of biomass burning aerosols over oceans from the arctic to antarctic. *Scientific reports*, 3, 2013.

- [104] B.J. Huebert and C.H. Robert. The dry deposition of nitric acid to grass. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 90(D1):2085–2090, 1985.
- [105] C. Hüeglin, R. Gehrig, U. Baltensperger, M. Gysel, C. Monn, and H. Vonmont. Chemical characterisation of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in switzerland. *Atmospheric Environment*, 39(4):637 – 651, 2005.
- [106] J.M. Jaeckels, M.-S. Bae, and J.J. Schauer. Positive matrix factorization (pmf) analysis of molecular marker measurements to quantify the sources of organic aerosols. *Environmental science & technology*, 41(16):5763–5769, 2007.
- [107] J.-L. Jaffrezo, G. Aymoz, and J. Cozic. Size distribution of ec and oc in the aerosol of alpine valleys during summer and winter. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(11):2915–2925, 2005.
- [108] J.-L. Jaffrezo, N. Calas, and M. Bouchet. Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atmospheric Environment*, 32(14):2705–2708, 1998.
- [109] E. Jang, M.S. Alam, and R.M. Harrison. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air using positive matrix factorization and spatial distribution analysis. *Atmospheric Environment*, 79(0):271 – 285, 2013.
- [110] Rashad Javadli and Arno de Klerk. Desulfurization of heavy oil. *Applied Petrochemical Research*, 1(1-4):3–19, 2012.
- [111] J.L. Jimenez, M.R. Canagaratna, N.M. Donahue, A. S.H. Prevot, Q. Zhang, J.H. Kroll, P.F. DeCarlo, J.D. Allan, H. Coe, N.L. Ng, et al. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science*, 326(5959):1525–1529, 2009.
- [112] T.B. Jordan, A.J. Seen, and G.E. Jacobsen. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. *Atmospheric Environment*, 40(27):5316–5321, 2006.
- [113] S. Junnto and P. Paatero. Analysis of daily precipitation data by positive matrix factorization. *Environmetrics*, 5(2):127–144, 1994.
- [114] S.V. Kakareka and T.I. Kukharchyk. PAH emission from the open burning of agricultural debris. *Science of the total environment*, 308(1):257–261, 2003.
- [115] G. Karavalakis, G. Fontaras, D. Ampatzoglou, M. Kousoulidou, S. Stournas, Z. Samaras, and E. Bakeas. Effects of low concentration biodiesel blends application on modern passenger cars. part 3: Impact on pah, nitro-pah, and oxy-pah emissions. *Environmental Pollution*, 158(5):1584–1594, 2010.
- [116] A. Katsoyiannis and K. Breivik. Model-based evaluation of the use of polycyclic aromatic hydrocarbons molecular diagnostic ratios as a source identification tool. *Environmental Pollution*, 184(0):488 – 494, 2014.
- [117] A. Katsoyiannis, A.J. Sweetman, and K. C. Jones. PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: A critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK. *Environmental Science & Technology*, 45(20):8897–8906, 2011.
- [118] I.G. Kavouras, P. Koutrakis, M. Tsapakis, E. Lagoudaki, E.G. Stephanou, D. Von Baer, and P. Oyola. Source apportionment of urban particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) using multivariate methods. *Environmental Science & Technology*, 35(11):2288–2294, 2001.
- [119] I.G. Kavouras, J. Lawrence, P. Koutrakis, E.G. Stephanou, and P. Oyola. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago de Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. *Atmospheric Environment*, 33(30):4977–4986, 1999.

- [120] I.J. Keyte, R.M. Harrison, and G. Lammel. Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons—a review. *Chemical Society Reviews*, 42(24):9333–9391, 2013.
- [121] M.A. Khairy and R. Lohmann. Source apportionment and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Alexandria, Egypt. *Chemosphere*, 91(7):895–903, 2013.
- [122] N.R. Khalili, P.A. Scheff, and T.M. Holsen. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and, gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, 29(4):533–542, 1995.
- [123] D. Kim, B.M. Kumfer, C. Anastasio, I.M. Kennedy, and T.M. Young. Environmental aging of polycyclic aromatic hydrocarbons on soot and its effect on source identification. *Chemosphere*, 76(8):1075–1081, 2009.
- [124] N. T.K. Oanh, L.B. Reutergaardh, and N.T. Dung. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons and particulate matter from domestic combustion of selected fuels. *Environmental science & technology*, 33(16):2703–2709, 1999.
- [125] N. T.K. Oanh, D.O. Albina, L. Ping, and X. Wang. Emission of particulate matter and polycyclic aromatic hydrocarbons from select cookstove–fuel systems in Asia. *Biomass and Bioenergy*, 28(6):579–590, 2005.
- [126] T.W. Kirchstetter, T. Novakov, and P.V. Hobbs. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)*, 109(D21), 2004.
- [127] K.G. Kropp and P.M. Fedorak. A review of the occurrence, toxicity, and biodegradation of condensed thiophenes found in petroleum. *Canadian journal of microbiology*, 44(7):605–622, 1998.
- [128] I.-C. Lai, C.-L. Lee, K.-Y. Zeng, and H.-C. Huang. Seasonal variation of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons along the Kaohsiung coast. *Journal of Environmental Management*, 92(8):2029 – 2037, 2011.
- [129] R.K. Larsen and J.E. Baker. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmosphere: a comparison of three methods. *Environmental Science & Technology*, 37(9):1873–1881, 2003. PMID: 12775060.
- [130] J.H. Lee, C.L. Gigliotti, J.H. Offenberg, S.J. Eisenreich, and B.J. Turpin. Sources of polycyclic aromatic hydrocarbons to the Hudson river airshed. *Atmospheric Environment*, 38(35):5971 – 5981, 2004.
- [131] J.Y. Lee and Y.P. Kim. Source apportionment of the particulate pahs at seoul, korea: impact of long range transport to a megacity. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(13):3587–3596, 2007.
- [132] M.L. Lee, M. Novotny, and K.D. Bartle. Gas chromatography/mass spectrometric and nuclear magnetic resonance determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulates. *Analytical chemistry*, 48(11):1566–1572, 1976.
- [133] R. G.M. Lee, P. Coleman, J.L. Jones, K.C. Jones, and R. Lohmann. Emission factors and importance of PCDD/FS, PBBs, PCNs, pahs and pm10 from the domestic burning of coal and wood in the UL. *Environmental science & technology*, 39(6):1436–1447, 2005.
- [134] M. Lehning, H. Richner, and G.L. Kok. Pollutant transport over complex terrain: Flux and budget calculations for the pollumet field campaign. *Atmospheric Environment*, 30(17):3027–3044, 1996.

- [135] P.M. Lemieux, C.C. Lutes, and D. A. Santoianni. Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 30(1):1 – 32, 2004.
- [136] C.K. Li and R.M. Kamens. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(4):523–532, 1993.
- [137] Cheng Kang Li and Richard M Kamens. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as source signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27(4):523–532, 1993.
- [138] J. Li, G. Zhang, X.D. Li, S.H. Qi, G.Q. Liu, and X.Z. Peng. Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) in a subtropical city, Guangzhou, south china. *Science of the Total Environment*, 355(1):145–155, 2006.
- [139] M. Li, T.-G. Wang, B.R.T. Simoneit, S. Shi, L. Zhang, and F. Yang. Qualitative and quantitative analysis of dibenzothiophene, its methylated homologues, and benzonaphthothiophenes in crude oils, coal, and sediment extracts. *Journal of Chromatography A*, 1233:126–136, 2012.
- [140] Z. Li, E.N. Porter, A. Sjödin, L.L. Needham, S. Lee, A.G. Russell, and J.A. Mulholland. Characterization of PM<sub>2.5</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Atlanta-seasonal variations at urban, suburban, and rural ambient air monitoring sites. *Atmospheric Environment*, 43(27):4187 – 4193, 2009.
- [141] F. Liang, M. Lu, M.E. Birch, T.C. Keener, and Z. Liu. Determination of polycyclic aromatic sulfur heterocycles in diesel particulate matter and diesel fuel by gas chromatography with atomic emission detection. *Journal of Chromatography A*, 1114(1):145–153, 2006.
- [142] L.H. Lim, R.M. Harrison, and S. Harrad. The contribution of traffic to atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 33(20):3538–3542, 1999.
- [143] A. Limbeck and H. Puxbaum. Organic acids in continental background aerosols. *Atmospheric Environment*, 33(12):1847–1852, 1999.
- [144] Y.-C. Lin, W.-J. Lee, S.-J. Chen, G.-P. Chang-Chien, and P.-J. Tsai. Characterization of pahs exposure in workplace atmospheres of a sinter plant and health-risk assessment for sintering workers. *Journal of hazardous materials*, 158(2):636–643, 2008.
- [145] U. Lohmann and J. Feichter. Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(3):715–737, 2005.
- [146] A. Lottmann. *Etude de l'aérosol organique urbain À l'échelle moléculaire: Identification des sources, de leur abondance et des variations saisonnières*. PhD thesis, Strasbourg 1, 2006.
- [147] J. Ma, H.Hung, C. Tian, and R. Kallenborn. Revolatilization of persistent organic pollutants in the arctic induced by climate change. *Nature Climate Change*, 1(5):255–260, 2011.
- [148] W.-L. Ma, Y.-F. Li, H.Qi, D.Z. Sun, L.-Y. Liu, and D.-G. Wang. Seasonal variations of sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) to a northeastern urban city, china. *Chemosphere*, 79(4):441–447, 2010.
- [149] M.E. Machado, E.B. Caramao, and C.A. Zini. Investigation of sulphur compounds in coal tar using monodimensional and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1218(21):3200 – 3207, 2011. Selected Papers from the 34th ISCC and the 7th GCxGC Symposium 34th International Symposium on Capillary Chromatography and 7th GCxGC Symposium.

- [150] N. Marchand. *Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique: cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique*. PhD thesis, Chambéry, 2003.
- [151] N. Marcoux, L. Tessier, and Y. Bégin. Répartition estivale du dioxyde d'azote et de l'ozone dans une vallée alpine, chamonix, france. *Géographie physique et Quaternaire*, 52(2):255–264, 1998.
- [152] M. Mari, R.M. Harrison, M. Schuhmacher, J.L. Domingo, and S. Pongpiachan. Inferences over the sources and processes affecting polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere derived from measured data. *Science of The Total Environment*, 408(11):2387 – 2393, 2010.
- [153] H. Marsh. *Structure in carbons*. Springer, 1986.
- [154] C.H. Marvin, B.E. McCarry, J. Villella, L.M. Allan, and D.W. Bryant. Chemical and biological profiles of sediments as indicators of sources of genotoxic contamination in hamilton harbour. part i: Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and thia-arene compounds. *Chemosphere*, 41(7):979 – 988, 2000.
- [155] P. Masclet, M.A. Bresson, and G. Mouvier. Polycyclic aromatic hydrocarbons emitted by power stations, and influence of combustion conditions. *Fuel*, 66(4):556–562, 1987.
- [156] G. McFiggans, P. Artaxo, U. Baltensperger, H. Coe, M.C. Facchini, G. Feingold, S. Fuzzi, M. Gysel, A. Laaksonen, U. Lohmann, et al. The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(9):2593–2649, 2006.
- [157] S.M. McLennan. Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2(4), 2001.
- [158] E. Menichini. On-filter degradation of particle-bound benzo [a] pyrene by ozone during air sampling: A review of the experimental evidence of an artefact. *Chemosphere*, 77(10):1275–1284, 2009.
- [159] C. Mohr, J.A. Huffman, M.J. Cubison, A.C. Aiken, K.S. Docherty, J.R. Kimmel, I.M. Ulbrich, M. Hannigan, and J.L. Jimenez. Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and chamber observations. *Environmental science & technology*, 43(7):2443–2449, 2009.
- [160] S.G. Mossner, M.J. Lopez de Alda, L.C. Sander, M.L. Lee, and S.A. Wise. Gas chromatographic retention behavior of polycyclic aromatic sulfur heterocyclic compounds, (dibenzothiophene, naphtho[b]thiophenes, benzo[b]naphthothiophenes and alkyl-substituted derivatives) on stationary phases of different selectivity. *Journal of Chromatography A*, 841(2):207 – 228, 1999.
- [161] A. Motelay-Massei, D. Ollivon, B. Garban, K. Tiphagne-Larcher, I. Zimmerlin, and M. Chevreuil. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere*, 67(2):312 – 321, 2007.
- [162] L. Mu, L. Peng, X. Liu, C. Song, H. Bai, J. Zhang, D. Hu, Q. He, and F. Li. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons and their gas/particle partitioning from fugitive emissions in coke plants. *Atmospheric Environment*, 83(0):202 – 210, 2014.
- [163] K. Murray and M.M. Conner. Methods to quantify variable importance: implications for the analysis of noisy ecological data. *Ecology*, 90(2):348–355, 2009.
- [164] C.G. Nolte, J.J. Schauer, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. Highly polar organic compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere. *Environmental science & technology*, 35(10):1912–1919, 2001.

- [165] US Department of Health, Human Services, et al. Phs, atsdr toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs). *Atlanta, GA*, 1995.
- [166] J.H. Offenberg and J.E. Baker. The influence of aerosol size and organic carbon content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Atmospheric Environment*, 36(7):1205–1220, 2002.
- [167] T. Okuda, K. Okamoto, S. Tanaka, Z. Shen, Y. Han, and Z. Huo. Measurement and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the aerosol in Xian, China, by using automated column chromatography and applying positive matrix factorization (PMF). *Science of the total environment*, 408(8):1909–1914, 2010.
- [168] C. Oliveira, N. Martins, J. Tavares, C. Pio, M. Cerqueira, M. Matos, H. Silva, C. Oliveira, and F. Camoes. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in lisbon, portugal. *Chemosphere*, 83(11):1588–1596, 2011.
- [169] J.K. Ormord. *Organic Tracer Analyses and Receptor Modeling of PM<sub>2.5</sub> in Fairbanks, Alaska*. PhD thesis, The University of Montana, 2011.
- [170] D.R. Oros and B.R.T. Simoneit. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel*, 79(5):515 – 536, 2000.
- [171] P. Paatero. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 37(1):23–35, 1997.
- [172] P. Paatero, P.K. Hopke, X.-H. Song, and Z. Ramadan. Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 60(1):253–264, 2002.
- [173] P. Paatero and U. Tapper. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5(2):111–126, 1994.
- [174] Y. Pang, B.J. Turpin, and L.A. Gundel. On the importance of organic oxygen for understanding organic aerosol particles. *Aerosol Science and Technology*, 40(2):128–133, 2006.
- [175] S.-U. Park, J.-G. Kim, M.-J. Jeong, and B.-J. Song. Source identification of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in industrial complex using diagnostic ratios and multivariate factor analysis. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 60(4):576–589, 2011.
- [176] M. Pascal, M. Corso, O. Chanel, C. Declercq, C. Badaloni, G. Cesaroni, S. Henschel, K. Meister, D. Haluza, P. Martin-Olmedo, et al. Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 european cities: Results of the aphekom project. *Science of the Total Environment*, 449:390–400, 2013.
- [177] H. Patashnick and E.G. Rupprecht. Continuous pm-10 measurements using the tapered element oscillating microbalance. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 41(8):1079–1083, 1991.
- [178] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, and J. L.G. Fierro. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. *Catalysis Science & Technology*, 1(1):23–42, 2011.
- [179] K.E. Peters and J.M. Moldowan. *The biomarker guide: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*, volume 363. Prentice Hall Englewood Cliffs, NJ, 1993.
- [180] T. Petry, P. Schmid, and C. Schlatter. Airborne exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (pahs) and urinary excretion of 1-hydroxypyrene of carbon anode plant workers. *Annals of Occupational Hygiene*, 40(3):345–357, 1996.



- [181] H.C. Phuleria, M.D. Geller, P.M. Fine, and C. Sioutas. Size-resolved emissions of organic tracers from light-and heavy-duty vehicles measured in a California roadway tunnel. *Environmental science & technology*, 40(13):4109–4118, 2006.
- [182] H.O. Pierson. *Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications*. William Andrew, 1994.
- [183] C.Pio, C. Alves, and A. Duarte. Organic components of aerosols in a forested area of central greece. *Atmospheric Environment*, 35(2):389–401, 2001.
- [184] C. Piot. *Polluants atmosphériques organiques particuliers en Rhône-Alpes: caractérisation chimique et sources d'émissions*. PhD thesis, Université de Grenoble, 294 p, 2011.
- [185] C. Piot, Arnaud Rancher, and Territoires Durables-ADEME Paris. Particul'air.
- [186] N. Pissot. *Estimation de l'impact du chauffage au bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur: analyse de traceurs organiques spécifiques de la combustion de la biomasse au sein de l'aérosol atmosphérique*. PhD thesis, Université de Savoie, 274 p, 2011.
- [187] P. Pistikopoulos, P. Masclet, and G. Mouvier. A receptor model adapted to reactive species: Polycyclic aromatic hydrocarbons; evaluation of source contributions in an open urban site:I. particle compounds. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(5):1189–1197, 1990.
- [188] A. Polidori, B.J. Turpin, C.I. Davidson, Lisa A Rodenburg, and Francesco Maimone. Organic PM<sub>2.5</sub>: Fractionation by polarity, flir spectroscopy, and OM/OC ratio for the pittsburgh aerosol. *Aerosol Science and Technology*, 42(3):233–246, 2008.
- [189] C. Pope, R.T. Burnett, M.J. Thun, and et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA*, 287(9):1132–1141, 2002.
- [190] A. S.H. Prévôt, J. Dommen, and M. Furger. Vertical transport of atmospheric pollutants over the foothills of the alps. 2000.
- [191] A. S.H. Prévôt, J. Dommen, M. Bäumle, and M Furger. Diurnal variations of volatile organic compounds and local circulation systems in an alpine valley. *Atmospheric Environment*, 34(9):1413 – 1423, 2000.
- [192] J.-P. Putaud, R. Van Dingenen, A. Alastuey, H. Bauer, W. Birmili, J. Cyrys, H. Flentje, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.C. Hansson, R.M. Harrison, H. Herrmann, R. Hitenberger, C. Hüglin, A.M. Jones, A. Kasper-Giebl, G. Kiss, A. Kousa, T.A.J. Kuhlbusch, G. Löschau, W. Maenhaut, A. Molnar, T. Moreno, J. Pekkanen, C. Perrino, M. Pitz, H. Puxbaum, X. Querol, S. Rodriguez, I. Salma, J. Schwarz, J. Smolik, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, J. Tursic, M. Viana, A. Wiedensohler, and F. Raes. A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmospheric Environment*, 44(10):1308 – 1320, 2010.
- [193] J.-P. Putaud, F. Raes, R.Van Dingenen, E. Brüggemann, M.-C. Facchini, S. Decesari, S. Fuzzi, R. Gehrig, C.Hüglin, P. Laj, G. Lorbeer, W. Maenhaut, N. Mihalopoulos, K. Müller, X. Querol, S. Rodriguez, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, K. Torseth, and A. Wiedensohler. A European aerosol phenomenology - 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in europe. *Atmospheric Environment*, 38(16):2579 – 2595, 2004.
- [194] H. Puxbaum, A. Caseiro, A. Sánchez-Ochoa, A. Kasper-Giebl, M. Claeys, A. Gelencsér, M. Legrand, S. Preunkert, and C. Pio. Levoglucosan levels at background sites in europe

- for assessing the impact of biomass combustion on the european aerosol background. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012), 112(D23), 2007.
- [195] X. Querol, M. Viana, A. Alastuey, F. Amato, T. Moreno, S. Castillo, J. Pey, J. De la Rosa, A.S. De La Campa, B. Artinano, et al. Source origin of trace elements in pm from regional background, urban and industrial sites of spain. *Atmospheric Environment*, 41(34):7219–7231, 2007.
- [196] N. Ré-Poppi and M. Santiago-Silva. Polycyclic aromatic hydrocarbons and other selected organic compounds in ambient air of Campo grande city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 39(16):2839 – 2850, 2005.
- [197] K. Ravindra, R. Sokhi, and R. Van Grieken. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmospheric Environment*, 42(13):2895 – 2921, 2008.
- [198] L. Rehn. *Caract érisation et impacts des l'émissions de polluants du transport routier: Apports méthodologiques et cas d'études en Rhône Alpes*. PhD thesis, Université de Grenoble, 320 p, 2013.
- [199] B.E. Richter, B.A. Jones, J.L. Ezzell, N.L. Porter, N. Avdalovic, and C. Pohl. Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, 68(6):1033–1039, 1996.
- [200] H. Richter and J.B. Howard. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science*, 26(4):565–608, 2000.
- [201] A.L. Robinson, R. Subramanian, N.M. Donahue, and W.F. Rogge. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 1. polycyclic aromatic hydrocarbons and methodology for data visualization. *Environmental Science & Technology*, 40(24):7803–7810, 2006.
- [202] A.L. Robinson, R. Subramanian, N.M. Donahue, A. Bernardo-Bricker, and W.F. Rogge. Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 3. food cooking emissions. *Environmental Science & Technology*, 40(24):7820–7827, 2006.
- [203] C.A. Roden, T.C. Bond, S. Conway, and A .B.O. Pinel. Emission factors and real-time optical properties of particles emitted from traditional wood burning cookstoves. *Environmental science & technology*, 40(21):6750–6757, 2006.
- [204] A. Rodgman and T.A. Perfetti. *The chemical components of tobacco and tobacco smoke*. CRC press, 2013.
- [205] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. Sources of fine organic aerosol. 1. charbroilers and meat cooking operations. *Environmental Science & Technology*, 25(6):1112–1125, 1991.
- [206] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. Sources of fine organic aerosol. 2. noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental science & technology*, 27(4):636–651, 1993.
- [207] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. Sources of fine organic aerosol. 3. road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks. *Environmental Science & Technology*, 27(9):1892–1904, 1993.
- [208] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. Sources of fine organic aerosol. 5. natural gas home appliances. *Environmental Science & Technology*, 27(13):2736–2744, 1993.

- [209] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. Sources of fine organic aerosol. 6. cigaret smoke in the urban atmosphere. *Environmental Science & Technology*, 28(7):1375–1388, 1994.
- [210] K. Saarnio, M. Sillanpaa, R. Hillamo, E. Sandell, A.S. Pennanen, and R.O. Salonen. Polycyclic aromatic hydrocarbons in size-segregated particulate matter from six urban sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 42(40):9087–9097, 2008.
- [211] I. Salma, X. Chi, and W. Maenhaut. Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in budapest, hungary. *Atmospheric Environment*, 38(1):27–36, 2004.
- [212] S. Salvi, A. Blomberg, B. Rudell, F. Kelly, T. Sandstrom, S.T. Holgate, and A. Frew. Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *American journal of respiratory and critical care medicine*, 159(3):702–709, 1999.
- [213] J. Sandradewi, A.S.H. Prévôt, E. Weingartner, R. Schmidhauser, M. Gysel, and U. Baltensperger. A study of wood burning and traffic aerosols in an alpine valley using a multi-wavelength aethalometer. *Atmospheric Environment*, 42(1):101 – 112, 2008.
- [214] J. Sandradewi, A.S.H. Prévôt, S. Szidat, N. Perron, M.R. Alfarra, V.A. Lanz, E. Weingartner, and U. Baltensperger. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environmental Science & Technology*, 42(9):3316–3323, 2008. PMID: 18522112.
- [215] M. Schaap, G. Spindler, M. Schulz, K. Acker, W. Maenhaut, A. Berner, W. Wiedprecht, N. Streit, K. Muller, E. Brüggemann, et al. Artefacts in the sampling of nitrate studied in the “intercomp” campaigns of eurotrac-aerosol. *Atmospheric Environment*, 38(38):6487–6496, 2004.
- [216] M.M. Schantz, S.A. Wise, and J. Lewtas. *Intercomparison program for organic speciation in PM<sub>2.5</sub> air particulate matter: description and results for Trials I and II*. US Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology, 2005.
- [217] J.J. Schauer and G.R. Cass. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science & Technology*, 34(9):1821–1832, 2000.
- [218] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B. R. T. Simoneit. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. c1-c32 organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science & Technology*, 36(6):1169–1180, 2002. PMID: 11944666.
- [219] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B. R. T. Simoneit. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. c1 through c30 organic compounds from medium duty diesel trucks. *Environmental Science & Technology*, 33(10):1578–1587, 1999.
- [220] J.J. Schauer, W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmospheric Environment*, 30(22):3837–3855, 1996.
- [221] C. Schmidl, I.L. Marr, A. Caseiro, P. Kotianová, A. Berner, H. Bauer, A. Kasper-Giebl, and H. Puxbaum. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-european alpine regions. *Atmospheric Environment*, 42(1):126–141, 2008.

- [222] M. Schnaiter, M. Gimmmler, I. Llamas, C. Linke, C. Jäger, and H. Mutschke. Strong spectral dependence of light absorption by organic carbon particles formed by propane combustion. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(10):2981–2990, 2006.
- [223] H.H. Schrenk, H. Heimann, G.D. Clayton, W.M. Gafafer, H. Wexler, et al. Air pollution in Donora, pa. epidemiology of the unusual smog episode of october 1948. preliminary report. *Public Health Bulletin*, (306), 1949.
- [224] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Wiley, 2006.
- [225] J.H. Seinfeld and S.N. Pandis. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons, 2012.
- [226] F. Shafizadeh. The chemistry of pyrolysis and combustion. *Advances in Chemistry Series*, (207):489–529, 1984.
- [227] R.J. Sheesley, A. Andersson, and Ö. Gustafsson. Source characterization of organic aerosols using monte carlo source apportionment of pahs at two south asian receptor sites. *Atmospheric Environment*, 45(23):3874–3881, 2011.
- [228] H. Shen, Y. Huang, R. Wang, D. Zhu, W. Li, G. Shen, B. Wang, Y. Zhang, Y. Chen, Y. Lu, et al. Global atmospheric emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons from 1960 to 2008 and future predictions. *Environmental science & technology*, 47(12):6415–6424, 2013.
- [229] B. Shukla, A. Miyoshi, and M. Koshi. Role of methyl radicals in the growth of pahs. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21(4):534 – 544, 2010.
- [230] M.A. Sicre, J.C. Marty, A. Saliot, X. Aparicio, J. Grimalt, and J. Albaigés. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the mediterranean sea: occurrence and origin. *Atmospheric Environment (1967)*, 21(10):2247–2259, 1987.
- [231] M.R. Sienra, N.G. Rosazza, and M. Préndez. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their molecular diagnostic ratios in urban atmospheric respirable particulate matter. *Atmospheric Research*, 75(4):267 – 281, 2005.
- [232] R. Simo, J.O. Grimalt, and J. Albaigés. Loss of unburned-fuel hydrocarbons from combustion aerosols during atmospheric transport. *Environmental Science & Technology*, 31(9):2697–2700, 1997.
- [233] M.F. Simcik, S.J. Eisenreich, and P.J. Liroy. Source apportionment and source/sink relationships of pahs in the coastal atmosphere of chicago and lake michigan. *Atmospheric Environment*, 33(30):5071 – 5079, 1999.
- [234] B. R.T. Simoneit. Organic matter in eolian dusts over the atlantic ocean. *Marine Chemistry*, 5(4):443–464, 1977.
- [235] B. R.T. Simoneit. Organic matter of the troposphere-III. characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western united states. *Atmospheric Environment (1967)*, 18(1):51–67, 1984.
- [236] B. R.T. Simoneit. Biomass burning-a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry*, 17(3):129 – 162, 2002.
- [237] B. R.T. Simoneit and Vladimir O Elias. Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over the ocean. *Marine Chemistry*, 69(3):301–312, 2000.
- [238] B. R.T. Simoneit, J.J. Schauer, C.G. Nolte, D.R. Oros, V.O. Elias, M.P. Fraser, W.F. Rogge, and G.R. Cass. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment*, 33(2):173–182, 1999.
- [239] K.P. Singh, A. Malik, R. Kumar, P. Saxena, and S. Sinha. Receptor modeling for source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere. *Environmental monitoring and assessment*, 136(1-3):183–196, 2008.

- [240] D. J.T. Smith, R.M. Harrison, L. Luhana, C.A. Pio, L.M. Castro, M.N.Tariq, S Hayat, and T. Quraishi. Concentrations of particulate airborne polycyclic aromatic hydrocarbons and metals collected in lahore, pakistan. *Atmospheric Environment*, 30(23):4031–4040, 1996.
- [241] U.M. Sofowote, L.M. Allan, and B.E. McCarry. A comparative study of two factor analytic models applied to pah data from inhalable air particulate collected in an urban-industrial environment. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(2):425–433, 2010.
- [242] U.M. Sofowote, L.M. Allan, and B.E. McCarry. Evaluation of pah diagnostic ratios as source apportionment tools for air particulates collected in an urban-industrial environment. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(2):417–424, 2010.
- [243] U.M. Sofowote, H. Hung, A.K. Rastogi, J.N. Westgate, P.F. Deluca, Y. Su, and B.E. McCarry. Assessing the long-range transport of pah to a sub-arctic site using positive matrix factorization and potential source contribution function. *Atmospheric Environment*, 45(4):967 – 976, 2011.
- [244] U.M. Sofowote, B.E. McCarry, and C.H. Marvin. Source apportionment of pah in Hamilton harbour suspended sediments: comparison of two factor analysis methods. *Environmental science & technology*, 42(16):6007–6014, 2008.
- [245] C.D. Soontjens, K. Holmberg, R.N. Westerholm, and J.J. Rafter. Characterization of polycyclic aromatic compounds in diesel exhaust particulate extract responsible for aryl hydrocarbon receptor activity. *Atmospheric Environment*, 31(2):219 – 225, 1997.
- [246] M. Stefanova, S.P. Marinov, A.M. Mastral, M.S. Callen, and T. Garci. Emission of oxygen, sulphur and nitrogen containing heterocyclic polyaromatic compounds from lignite combustion. *Fuel Processing Technology*, 77 – 78(0):89 – 94, 2002.
- [247] S.A. Stout and T.P. Graan. Quantitative source apportionment of PAHs in sediments of little menomonee river, wisconsin: weathered creosote versus urban background. *Environmental science & technology*, 44(8):2932–2939, 2010.
- [248] R. Subramanian, N.M. Donahue, A. Bernardo-Bricker, W.F. Rogge, and A.L. Robinson. Contribution of motor vehicle emissions to organic carbon and fine particle mass in Pittsburgh, Pennsylvania: Effects of varying source profiles and seasonal trends in ambient marker concentrations. *Atmospheric Environment*, 40(40):8002 – 8019, 2006.
- [249] H. Sun, L. Biedermann, and T.C. Bond. Color of brown carbon: A model for ultraviolet and visible light absorption by organic carbon aerosol. *Geophysical Research Letters*, 34(17), 2007.
- [250] A. Tarantini. *Modulation de la génotoxicité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en mélanges*. PhD thesis, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2009.
- [251] U. ThuB, P. Popp, C. Ehrlich, and W.-D. Kalkoff. Identification and quantification of thiaarenes in the flue gas of lignite-fired domestic heating. *Journal of High Resolution Chromatography*, 23(7-8):457–473, 2000.
- [252] M. Tobiszewski and J. Namiesnik. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Énvironmental Pollution*, 162:110–119, 2012.
- [253] J.-H. Tsai, K.-H. Lin, C.-Y. Chen, J.-Y. Ding, C.-G. Choa, and H.-L. Chiang. Chemical constituents in particulate emissions from an integrated iron and steel facility. *Journal of hazardous materials*, 147(1):111–119, 2007.

- [254] M. Tsapakis, E. Lagoudaki, E.G. Stephanou, I.G. Kavouras, P. Koutrakis, P. Oyola, and D. Von Baer. The composition and sources of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment*, 36(23):3851–3863, 2002.
- [255] B.J. Turpin and H.-J. Lim. Species contributions to PM<sub>2.5</sub> mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science & Technology*, 35(1):602–610, 2001.
- [256] F. Valerio and M. Pala. Effects of temperature on the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) adsorbed onto airborne particulates. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, 339(10):777–779, 1991.
- [257] B.L. van Drooge and P.P. Ballesta. Seasonal and daily source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in PM<sub>10</sub> in a semirural European area. *Environmental Science & Technology*, 43(19):7310–7316, 2009.
- [258] B.L. van Drooge and P.P. Ballesta. The influence of the north-föhn on tracer organic compounds in ambient air PM<sub>10</sub> at a pre-alpine site in northern Italy. *Environmental Pollution*, 158(9):2880 – 2887, 2010.
- [259] P.C. Vasconcellos, D. Zacarias, M.A.F. Pires, C.S. Pool, and L. R.F. Carvalho. Measurements of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particles from the metropolitan area of São Paulo city, Brazil. *Atmospheric Environment*, 37(21):3009 – 3018, 2003.
- [260] R. Vecchi, G. Valli, P. Fermo, A. D'Alessandro, A. Piazzalunga, and V. Bernardoni. Organic and inorganic sampling artefacts assessment. *Atmospheric environment*, 43(10):1713–1720, 2009.
- [261] C. Venkataraman and S.K. Friedlander. Source resolution of fine particulate polycyclic aromatic hydrocarbons using a receptor model modified for reactivity. *Air & waste*, 44(9):1103–1108, 1994.
- [262] M. Vestenius, S. Leppänen, P. Anttila, K. Kyllönen, J. Hatakka, H. Hellén, A.-P. Hyvärinen, and H. Hakola. Background concentrations and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in south-eastern Finland. *Atmospheric Environment*, 45(20):3391–3399, 2011.
- [263] M. Viana, T.A.J. Kuhlbusch, X. Querol, A. Alastuey, R.M. Harrison, P.K. Hopke, W. Winiwarter, M. Vallius, S. Szidat, A.S.H. Prévôt, C. Hüeglin, H. Bloemen, P. Wahlin, R. Vecchi, A.I. Miranda, A. Kasper-Giebl, W. Maenhaut, and R. Hitzenberger. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Journal of Aerosol Science*, 39(10):827 – 849, 2008.
- [264] M. Viana, F. Amato, A. Alastuey, X. Querol, T. Moreno, S.G. Dos Santos, M.D. Herce, and R. Fernandez-Patier. Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. *Environmental science & technology*, 43(19):7472–7477, 2009.
- [265] M. Viana, M. Pandolfi, M.C. Minguillón, X. Querol, A. Alastuey, E. Monfort, and I. Celades. Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: case study in an industrial area. *Atmospheric Environment*, 42(16):3820–3832, 2008.
- [266] J. Viidanoja, M. Sillanpää, J. Laakia, V.-M. Kerminen, R. Hillamo, P. Aarnio, and T. Koskentalo. Organic and black carbon in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub> year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment*, 36(19):3183–3193, 2002.
- [267] A. Virkkula, T. Mäkelä, R. Hillamo, T. Yli-Tuomi, A. Hirsikko, K. Hämeri, and I.K. Koponen. A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(10):1214–1222, 2007.
- [268] A. Waked, O. Favez, L. Y. Alleman, C. Piot, J.-E. Petit, T. Delaunay, E. Verlinden, B. Golly, J.-L. Besombes, J.-L. Jaffrezo, and E. Leoz-Garziandia. Source apportionment

- of pm<sub>10</sub> in a north-western europe regional urban background site (lens, france) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13(10):25325–25385, 2013.
- [269] X. Wan, J. Chen, F. Tian, W. Sun, F. Yang, and K. Saiki. Source apportionment of pahs in atmospheric particulates of Dalian: factor analysis with nonnegative constraints and emission inventory analysis. *Atmospheric Environment*, 40(34):6666–6675, 2006.
- [270] Z. Wang, M. Fingas, and K. Li. Fractionation of a light crude oil and identification and quantitation of aliphatic, aromatic, and biomarker compounds by gc-fid and gc-ms, part ii. *Journal of chromatographic science*, 32(9):367–382, 1994.
- [271] Z. Wang, K. Li, P. Lambert, and C. Yang. Identification, characterization and quantitation of pyrogenic polycyclic aromatic hydrocarbons and other organic compounds in tire fire products. *Journal of Chromatography A*, 1139(1):14 – 26, 2007.
- [272] J.G. Watson. Overview of receptor model principles. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 34(6):619–623, 1984.
- [273] J.G. Watson, J.C. Chow, and L.-W.A. Chen. Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons. *Aerosol Air Qual. Res*, 5(1):65–102, 2005.
- [274] E. Weingartner, H. Saathoff, M. Schnaiter, N. Streit, B. Bitnar, and U. Baltensperger. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34(10):1445 – 1463, 2003. Intercomparison of Soot Measurement Techniques.
- [275] E.A. Weitkamp, E.M. Lipsky, P.J. Pancras, J.M. Ondov, A. Polidori, B.J. Turpin, and A.L. Robinson. Fine particle emission profile for a large coke production facility based on highly time-resolved fence line measurements. *Atmospheric Environment*, 39(36):6719 – 6733, 2005.
- [276] J.B. West. Prediction of barometric pressures at high altitudes with the use of model atmospheres. *Journal of Applied Physiology*, 81(4):1850–1854, 1996.
- [277] W.H. White and P.T. Roberts. On the nature and origins of visibility-reducing aerosols in the los angeles air basin. *Atmospheric Environment (1967)*, 11(9):803–812, 1977.
- [278] C.D. Whiteman. Mountain meteorology: fundamentals and applications. Technical report, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA (US), 2000.
- [279] E. T. Wilkins. Air pollution aspects of the london fog of december 1952. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 80(344):267–271, 1954.
- [280] J.M. Williams. Comparative metabolism of phenanthro [3, 4-b] thiophene and benzo [c] phenanthrene. *Thesis*, 1(1):i–58, 2013.
- [281] S.A. Wise, D.L. Poster, J.R. Kucklick, J.M. Keller, S.S. VanderPol, L.C. Sander, and M.M. Schantz. Standard reference materials (srms) for determination of organic contaminants in environmental samples. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386(4):1153–1190, 2006.
- [282] M. Xie, M.P. Hannigan, and K.C. Barsanti. Gas/particle partitioning of 2-methyltetrols and levoglucosan at an urban site in denver. *Environmental science & technology*, 2014.
- [283] B. Yang, L. Zhou, N. Xue, F. Li, Y. Li, R.D. Vogt, X. Cong, Y. Yan, and B. Liu. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils of huanghuai plain, China: Comparison of three receptor models. *Science of the Total Environment*, 443:31–39, 2013.
- [284] G.-P. Yang, X.-L. Liu, and J.-Wu. Zhang. Distribution of dibenzothiophene in the sediments of the south china sea. *Environmental Pollution*, 101(3):405 – 414, 1998.

- [285] H.-H. Yang and C.-M. Chen. Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan. *Chemosphere*, 56(10):879–887, 2004.
- [286] H.-H. Yang, S.-O. Lai, L.-T. Hsieh, H.-J. Hsueh, and T.-W. Chi. Profiles of PAH emission from steel and iron industries. *Chemosphere*, 48(10):1061–1074, 2002.
- [287] H.-H. Yang, C.-H. Tsai, M.-R. Chao, Y.-L. Su, and S.-M. Chien. Source identification and size distribution of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons during rice straw burning period. *Atmospheric Environment*, 40(7):1266–1274, 2006.
- [288] K.E. Yttri, C. Dye, and G. Kiss. Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in norway. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7(16):4267–4279, 2007.
- [289] J.Z. Yu, X.H. H. Huang, S. S.H. Ho, and Q. Bian. Nonpolar organic compounds in fine particles: quantification by thermal desorption gc/ms and evidence for their significant oxidation in ambient aerosols in hong kong. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 401(10):3125–3139, 2011.
- [290] J.Yu, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld. Identification of products containing-cooh,-oh, and-co in atmospheric oxidation of hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 32(16):2357–2370, 1998.
- [291] M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette, and S. Sylvestre. PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of pah ratios as indicators of pah source and composition. *Organic Geochemistry*, 33(4):489 – 515, 2002.
- [292] M.P. Zakaria, H.Takada, S. Tsutsumi, K. Ohno, J. Yamada, E. Kouno, and H. Kumata. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in malaysia: a widespread input of petrogenic pahs. *Environmental Science & Technology*, 36(9):1907–1918, 2002. PMID: 12026970.
- [293] M. Zanatta, F. Cavalli, M. Gysel, E. Weingartner, U. Baltensperger, and P. Laj. Absorbing properties of black carbon (bc) over europe. 2012.
- [294] X.L. Zhang, S. Tao, W.X. Liu, Y. Yang, Q. Zuo, and S.Z. Liu. Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environmental Science & Technology*, 39(23):9109–9114, 2005. PMID: 16382931.
- [295] Y. Zhang, J.J. Schauer, Y. Zhang, L. Zeng, Y. Wei, Y. Liu, and M. Shao. Characteristics of particulate carbon emissions from real-world Chinese coal combustion. *Environmental science & technology*, 42(14):5068–5073, 2008.
- [296] B. Zielinska, J. Sagebiel, J.D. McDonald, K. Whitney, and D.R. Lawson. Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(9):1138–1150, 2004.
- [297] Q. Zuo, Y.H. Duan, Y. Yang, X.J. Wang, and S. Tao. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil in Tianjin, China. *Environmental Pollution*, 147(2):303–310, 2007.



# ANNEXES

<b>ANNEXE 1 : PROTOCOLES DE CORRECTION DES ARTEFACTS DE MESURES OPTIQUES DU CARBONE SUIE PAR UN AETHALOMETRE AE-31 .....</b>	<b>244</b>
<b>ANNEXE 2 : DESCRIPTION DES COMPOSES ORGANIQUES ANALYSES PAR GC/MS EN MODE « SELECTED ION FULL ION » (SIFI) .....</b>	<b>246</b>
<b>ANNEXE 3 : EXEMPLES DES FENETRES SIR OBTENUES DANS LE MODE D'ACQUISITION SIFI POUR LES DIFFERENTES COMPOSES ORGANIQUES CIBLES..</b>	<b>248</b>
<b>ANNEXE 4 : LIMITES DE QUANTIFICATION (LQ) MOYENNES CALCULEES A PARTIR DES VALEURS D'ANALYSES DES BLANCS DES PRELEVEMENTS SUR FILTRES .....</b>	<b>253</b>
<b>ANNEXE 5: EXTRAIT DU RAPPORT FINAL ADEME PARTICUL'AIR, LOCALISATION ET DESCRIPTION DES SITES D'ETUDES.....</b>	<b>255</b>
<b>ANNEXE 6 : REPRESENTATION STATISTIQUE DES DONNEES A L'AIDE DE « BOXPLOT» .....</b>	<b>256</b>
<b>ANNEXE 7 : CALCULS DES INCERTITUDES DU MODELE DE REGRESSION NON-LINEAIRE POUR L'ESTIMATION DES SOURCES D'EMISSIONS DE HAP .....</b>	<b>257</b>
<b>ANNEXE 8 : PROFILS D'ELEVATION ET APPAREILS DE MESURE DE TEMPERATURE INSTALLES EN VALLEES ALPINES.....</b>	<b>259</b>
<b>ANNEXE 9 : RESULTATS DE LA DECONVOLUTION DES SOURCES DE PM PAR LA METHODOLOGIE MM-CMB POUR LES DIFFERENTS SITES D'ETUDE. ....</b>	<b>261</b>
<b>ANNEXE 10 : INTER-COMPARAISON DES METHODOLOGIES D'ESTIMATION DES SOURCES DE HAP DANS LA VALLEE DE LA TARENTAISE.....</b>	<b>264</b>
<b>ANNEXE 11 : PERFORMANCES STATISTIQUES DU MODELE ORGANIQUES/PMF ET FACTEURS IDENTIFIES SUR LES ECHANTILLONS DE LENS 2011-2012.....</b>	<b>265</b>
<b>ANNEXE 12 : SOURCE APPORTIONMENT OF PM<sub>10</sub> IN A NORTH-WESTERN EUROPE REGIONAL URBAN BACKGROUND SITE (LENS, FRANCE) USING POSITIVE MATRIX FACTORIZATION AND INCLUDING PRIMARY BIOGENIC EMISSIONS .....</b>	<b>268</b>
<b>LISTE DES DIFFERENTES VALORISATIONS DES TRAVAUX DE THESE.....</b>	<b>291</b>

## ANNEXE 1 : Protocoles de correction des artéfacts de mesures optiques du carbone suie par un aethalomètre AE-31

L'aethalomètre est un appareil permettant de suivre l'évolution en continu des teneurs de l'atmosphère en carbone suie (BC). Les particules collectées sont impactées sur un filtre en fibres de quartz (bande d'échantillonnage). Le principe d'estimation du BC est basé sur la variation de la lumière transmise au travers d'une bande d'échantillonnage entre une mesure réalisée à  $t$  puis à  $(t + \Delta t)$ . L'atténuation qui en résulte est alors convertie en concentration de BC par l'intermédiaire d'un coefficient d'absorption  $b_{abs}$ . Ce coefficient d'absorption des particules atmosphériques est défini par la loi de Beer-Lambert selon :

$$I = I_0 * \exp(-b_{abs} * x)$$

avec  $I_0$  : intensité de la lumière transmise au travers du filtre non-impacté,  $I$  : intensité de la lumière transmise à travers la zone de filtration. L'atténuation  $ATN$  est définie à partir de cette loi comme étant :

$$ATN = 100 * \ln\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Les variations d'intensité de la lumière incidente permettent de remonter à un coefficient d'atténuation  $b_{atn}$  calculé sur le laps de temps  $\Delta t$  défini par l'expérimentateur. Pour un suivi au long terme du BC, le pas de temps d'analyse est couramment fixé à 5 min. Le coefficient d'atténuation  $b_{atn}$  est exprimé suivant la formule :

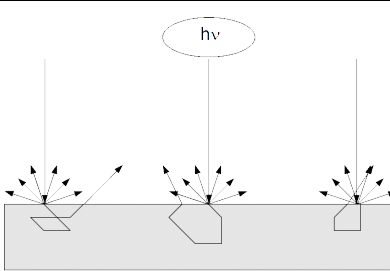
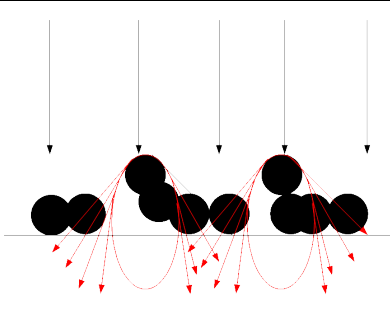
$$b_{ATN} = \left(\frac{A}{Q}\right) * \left(\frac{\Delta ATN}{\Delta t}\right)$$

avec  $Q$  : le débit en L/min,  $A$  la surface du spot de lumière exprimé en  $\text{cm}^2$  et  $\Delta ATN$  la variation de l'atténuation pendant un temps  $\Delta t$ .

Les coefficients d'absorption  $b_{abs}$  sont reliés aux coefficients d'atténuation par plusieurs méthodologies de correction proposées dans la littérature en fonction des appareils disponibles en parallèle des mesures optiques. La dispersion de la lumière à la surface du filtre quartz (« scattering effect ») diminue l'intensité  $I$  de la lumière transmise ce qui entraîne une surestimation de la concentration en carbone suie sur un filtre faiblement impacté. Cet artéfact est important à prendre en compte sur les aethalomètres AE-31 mais ce phénomène est fortement diminué sur les nouveaux modèle AE-33 (Magee Scientific) en raison d'une amélioration de la qualité de texture de la bande d'échantillonnage. Le deuxième artefact correspond aux phénomènes d'ombrage liés à la surcharge en carbone suie sur la bande filtre. Le carbone suie peut s'impacter en multicouches non homogènes à la surface du filtre ce qui peut provoquer un phénomène d'ombrage par les particules de suie se trouvant sur les couches supérieures. Pour les fortes concentrations en BC ou les concentrations déterminées sur les spots d'analyse chargés (proche du changement de spot à 75% d'atténuation), la valeur de l'atténuation ne suit plus une loi linéaire. Il est alors nécessaire de corriger cette atténuation pour éviter une surestimation de la masse de BC impactée sur le filtre chargé.

Dans ce travail de thèse, la procédure de calcul proposée par Weingartner et al. (2003) a été utilisée afin de déterminer les coefficients d'absorption. Une comparaison avec la méthodologie de Virkkula et al. (2007) a été réalisée sur les deux sites d'étude de Passy de février à avril 2013 et Lanslebourg de novembre 2013 à janvier 2013. Dans le Tableau 27 sont résumées brièvement les procédures de calculs à appliquer selon les corrections de Weingartner ou de Virkkula. Il est intéressant de noter que la correction de Virkkula est celle utilisée par les nouveaux appareils AE-33 à doubles spots d'analyse optique. Cette procédure de correction concerne uniquement le phénomène d'ombrage. En raison de l'utilisation d'un aethalomètre AE-31 dans ces travaux, la correction du phénomène de dispersion de la lumière à la surface du filtre proposée par Weingartner a été appliquée en complément de la procédure de correction de Virkkula.

Tableau 27 : Récapitulatif des protocoles de correction utilisés dans ces travaux de thèse.

	Corrections de Weingartner	Corrections de Virkkula
Coefficient d'absorption $b_{abs}$	$b_{abs} = \frac{b_{ATN}}{C * R(ATN)}$	$b_{abs} \text{ (corrigé)} = (1 + k \cdot ATN) * b_{ATN} \text{ (non corrigé)}$
Dispersion de la lumière (« scattering effect »)		
	Valeur constante fixée à $C = 2,14$	
Phénomène d'ombrage (« shadowing effect »)		
	Pour chaque valeur d'atténuation	Pour chaque spot $i$
	$R(ATN) = \left( \frac{1}{f} - 1 \right) * \frac{\ln(ATN) - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1$	$k_i = \frac{BC_0(t_{i+1,first}) - BC_0(t_{i,last})}{ATN(t_{i,last}) * BC_0(t_{i,last}) - ATN(t_{i+1,first}) * BC_0(t_{i+1,first})}$ $k_i \approx \frac{1}{ATN(t_{i,last})} \left( \frac{BC_0(t_{i+1,first})}{BC_0(t_{i,last})} - 1 \right)$

## ANNEXE 2 : Description des composés organiques analysés par GC/MS en mode « Selected Ion Full Ion » (SIFI)

L'analyse de certains composés organiques cibles a été réalisée par GC/MS fonctionnant avec un mode d'acquisition dit « SIFI ». Ce mode permet l'acquisition simultanée en mode « scan » et en mode « SIR » du spectromètre de masse. Cette méthodologie a été mise en place dans ces travaux pour diminuer significativement les limites de détection de ces composés et pour ne pas augmenter le temps d'analyse effectif par échantillon.

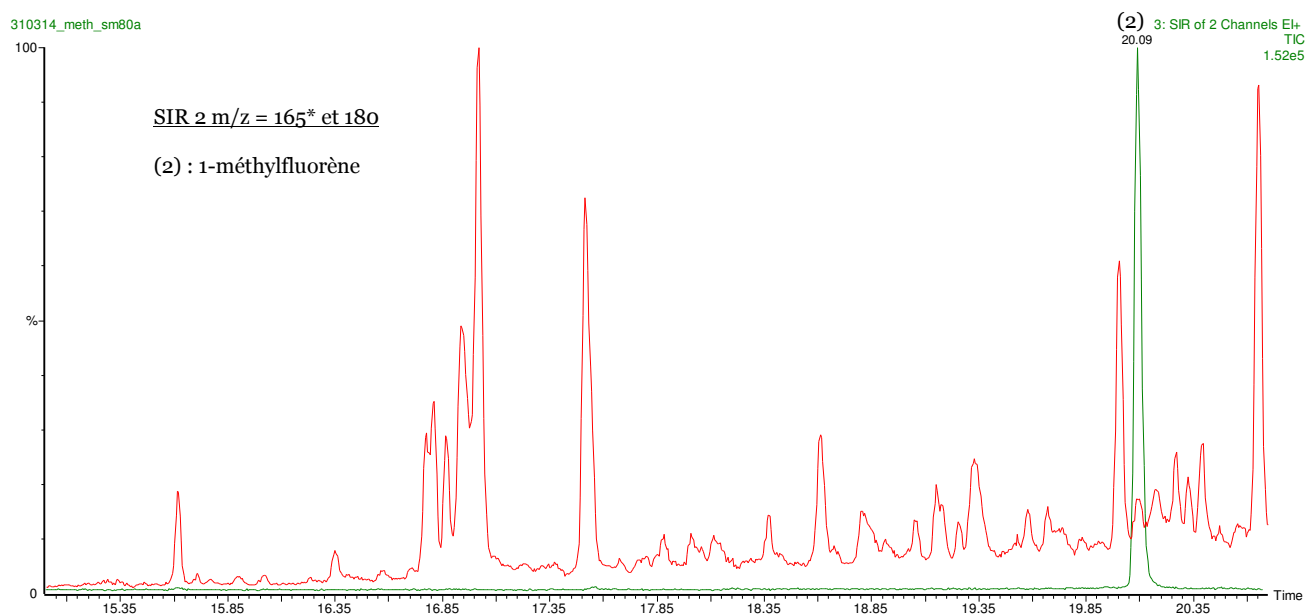
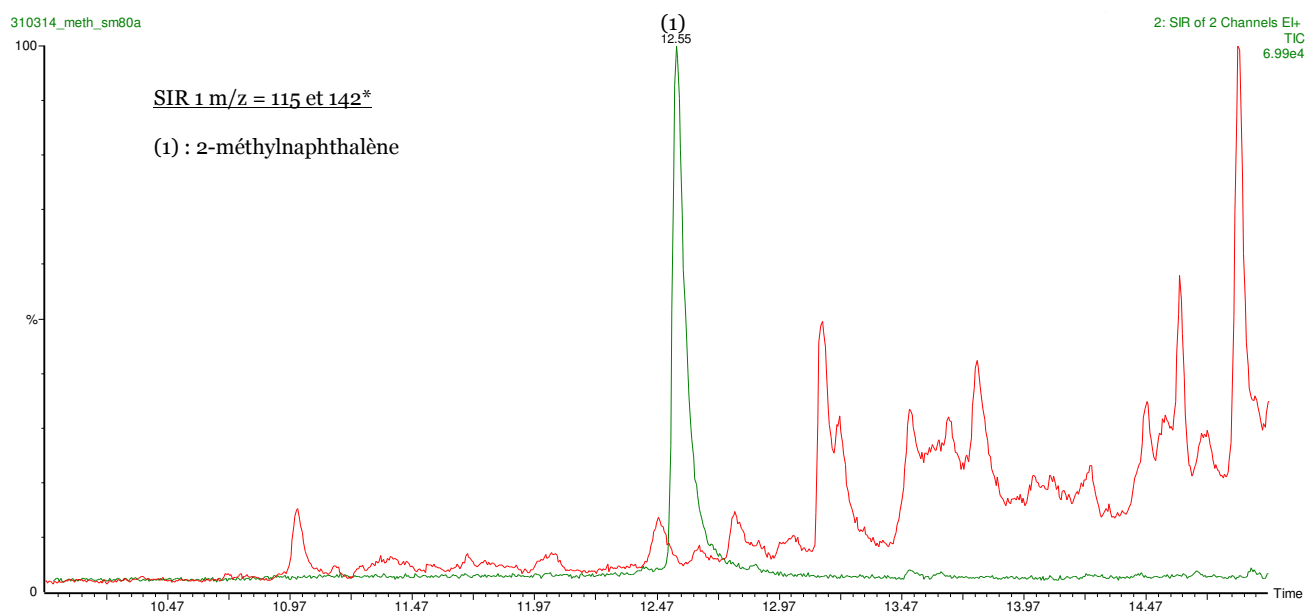
L'identification des composés organiques est réalisée à l'aide de comparaison avec la bibliothèque de spectres de masse NIST 2005. La mise au point d'un mélange à façon de certains composés organiques a permis une meilleure identification des différents pics chromatographiques comportant une fragmentation similaire. L'ensemble des composés identifiés et quantifiés sont résumés dans le tableau ci-dessous :

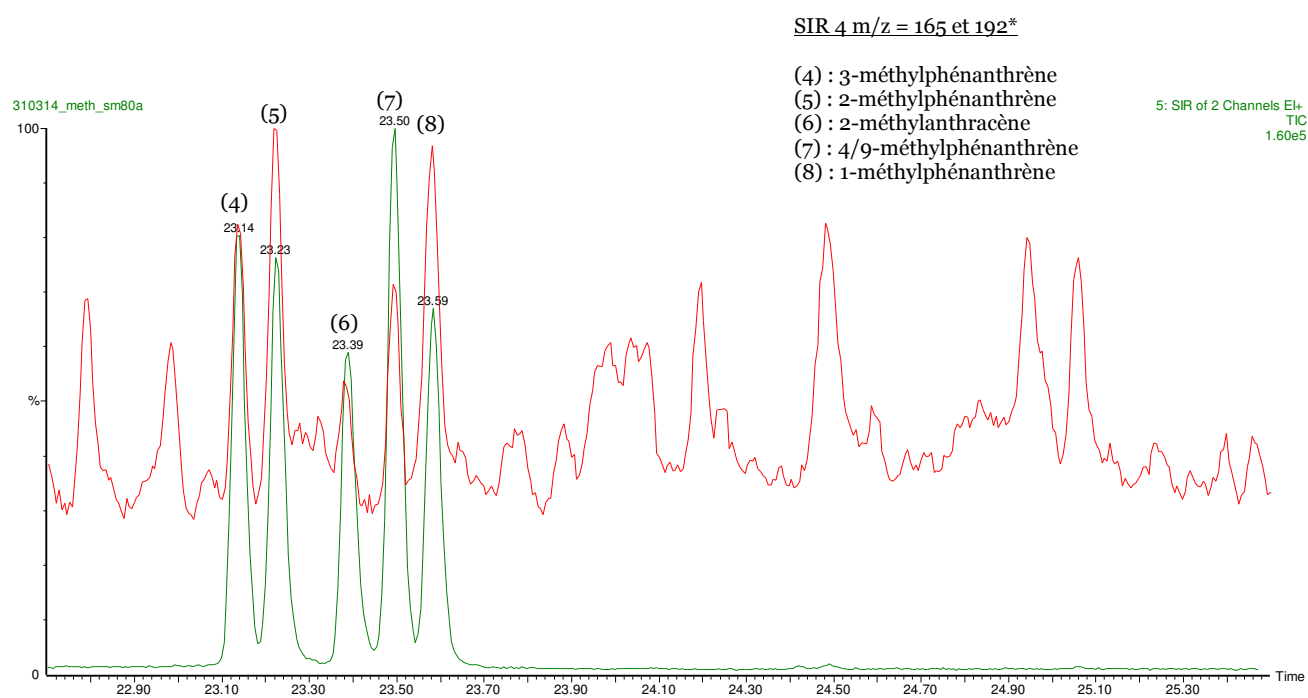
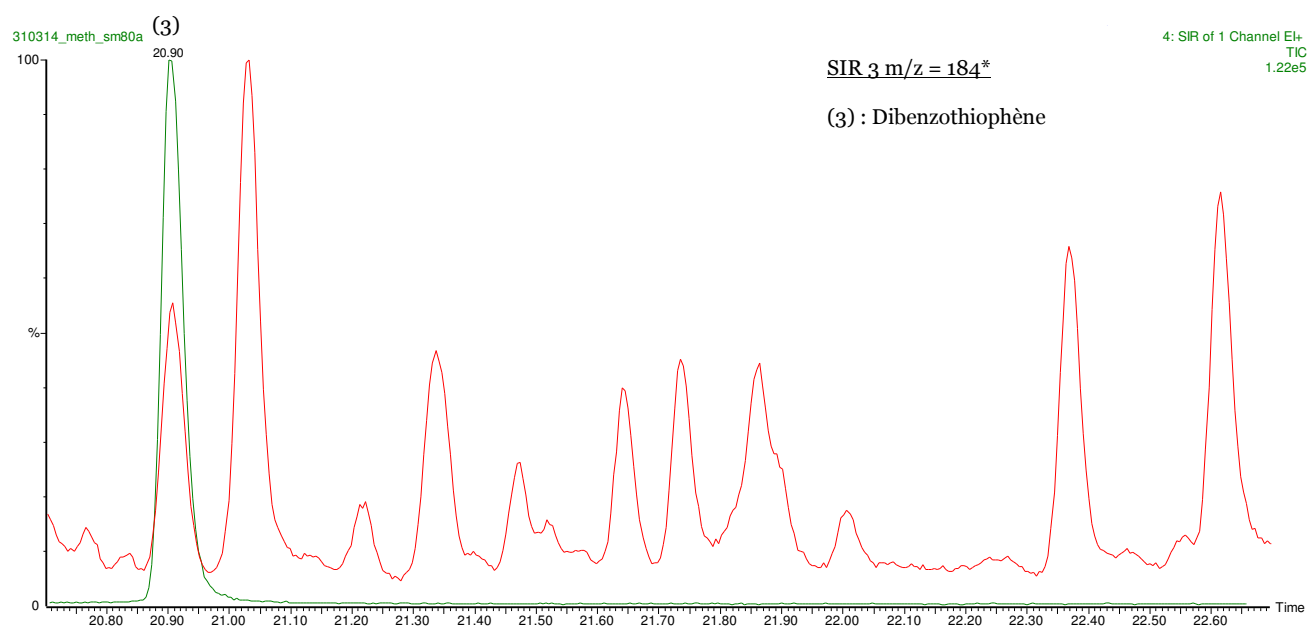
Tableau 28 : Récapitulatif des composés organiques analysés en GC/MS SIFI.

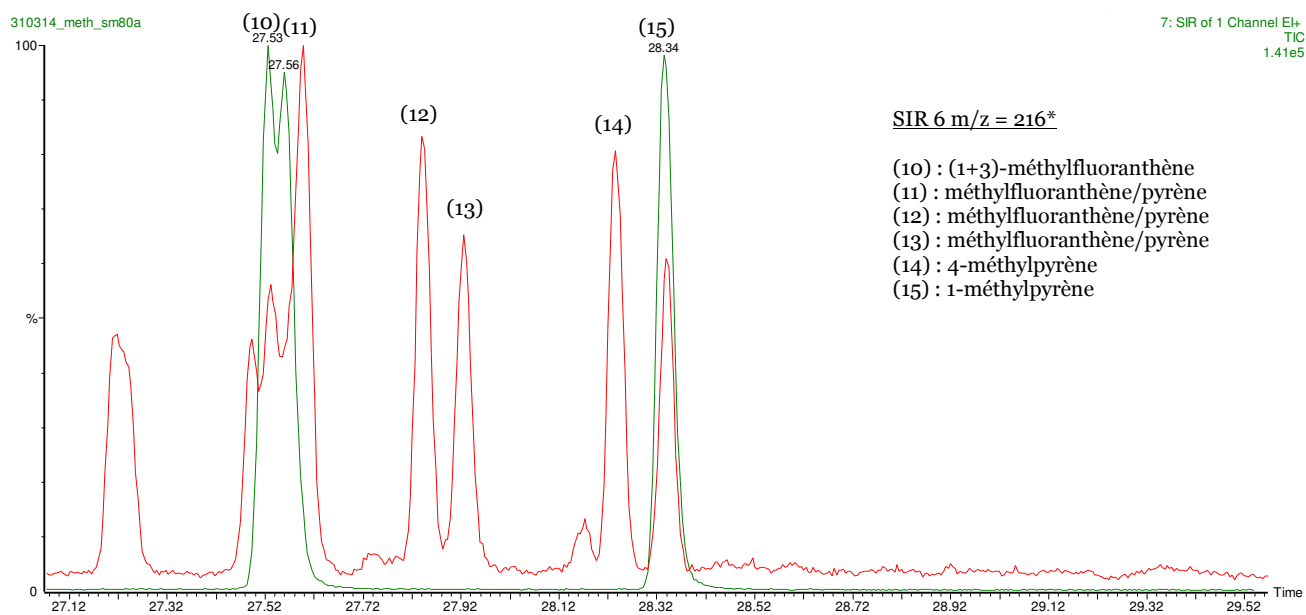
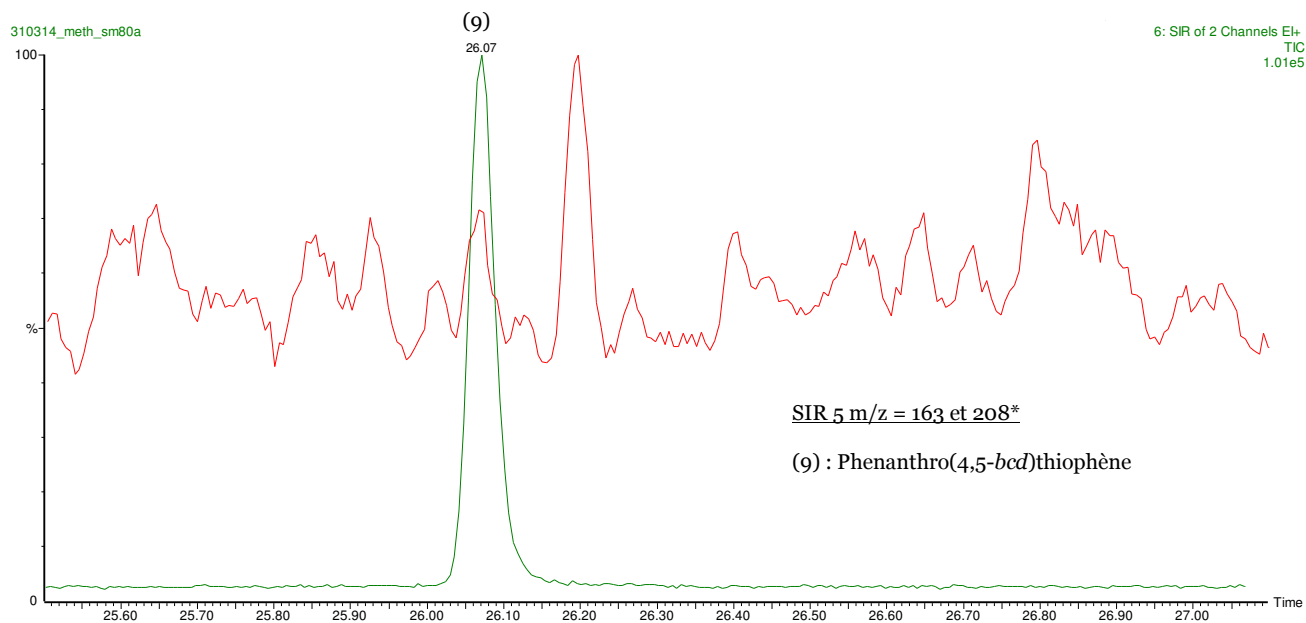
Composés	Mode d'acquisition	Identification	
		Etalon	NIST
n-Alcanes			
Undécane	SCAN	X	
Dodécane	SCAN	X	
Tridécan	SCAN	X	
Tétradécane	SCAN	X	
Pentadécane	SCAN	X	
Cétane	SCAN	X	
Heptadécane	SCAN	X	
Octadécane	SCAN	X	
Nonadécane	SCAN	X	
Eicosane	SCAN	X	
Heneicosane	SCAN	X	
Docosane	SCAN	X	
Tricosane	SCAN	X	
Tétracosane	SCAN	X	
Pentacosane	SCAN	X	
Hexacosane	SCAN	X	
Heptacosane	SCAN	X	
Octacosane	SCAN	X	
Nonacosane	SCAN	X	
Triacontane	SCAN	X	
Untriacontane	SCAN	X	
Dotriacontane	SCAN	X	
Tritriacontane	SCAN	X	
Tétracontane	SCAN	X	
Pentatriacontane	SCAN	X	
Hexatriacontane	SCAN	X	
Heptatriacontane	SCAN	X	

Octatriacontane	SCAN	X
Nonatriacontane	SCAN	X
Tétracontane	SCAN	X
<b>Alcanes ramifiés</b>		
Pristane	SCAN	X
Phytane	SCAN	X
<b>Hopanes</b>		
Trisnorhopane	SIR	X
17 $\alpha$ (H)-trisnorhopane	SIR	X
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopane	SIR	X
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopane	SIR	X
22S,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopane	SIR	X
22R,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopane	SIR	X
22S,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopane	SIR	X
22R,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopane	SIR	X
22S,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopane	SIR	X
22R,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopane	SIR	X
<b>HAP monosubstitués</b>		
2-méthyl-naphthalène	SIR	X
1-méthylfluorène	SIR	X
3-méthylphénanthrène	SIR	X
2-méthylphénanthrène	SIR	X
2-méthylanthracène	SIR	X
4/9-méthylphénanthrène	SIR	X
1-méthylphénanthrène	SIR	X
4-méthylpyrène	SIR	X
1-méthylpyrène	SIR	X
1+3-méthylfluoranthène	SIR	X
Méthylfluoranthène/pyrène	SIR	X
Méthylfluoranthène/pyrène	SIR	X
3-méthylchrysène	SIR	X
Méthylchrysène/benzo(a)anthracène	SIR	X
<b>HAP soufrés</b>		
Dibenzothiophène	SIR	X
Phenanthro(4,5- <i>bcd</i> )thiophène	SIR	X
Benzo(b)naphtho(2,1- <i>d</i> )thiophène	SIR	X
Benzo(b)naphtho(1,2- <i>d</i> )thiophène	SIR	X
Benzo(b)naphtho(2,3- <i>d</i> )thiophène	SIR	X
Dinaphtho(2,1- <i>b</i> ;1',2'- <i>d</i> )thiophène	SIR	X
Benzo(b)phénanthro(2,1- <i>d</i> )thiophène	SIR	X
<b>Etalons internes</b>		
Tétracosane-d50	SCAN	X
Benzo(a)anthracène-d12	SIR	X

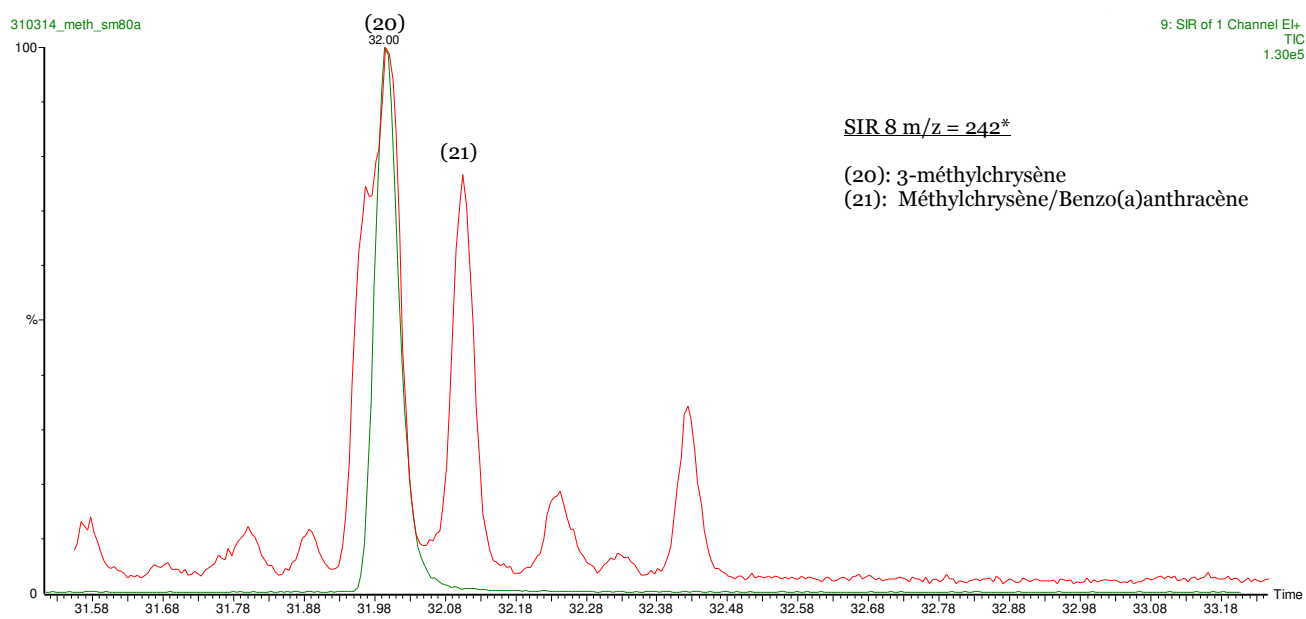
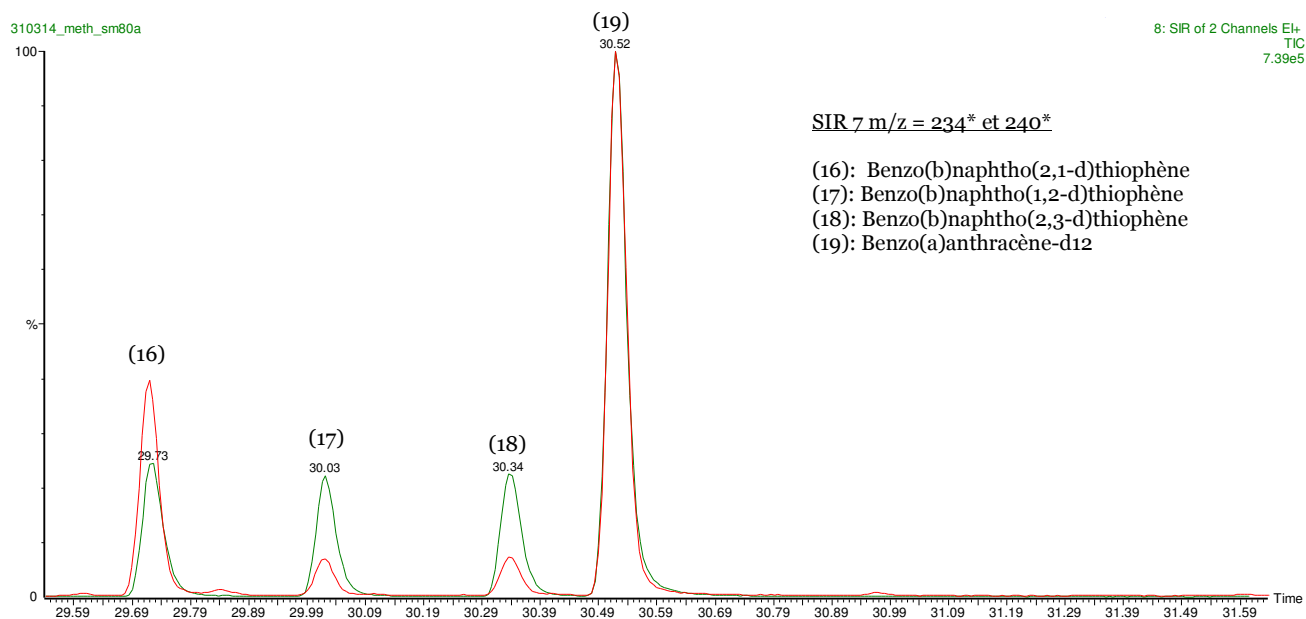
### ANNEXE 3 : Exemples des fenêtres SIR obtenues dans le mode d'acquisition SIFI pour les différents composés organiques cibles











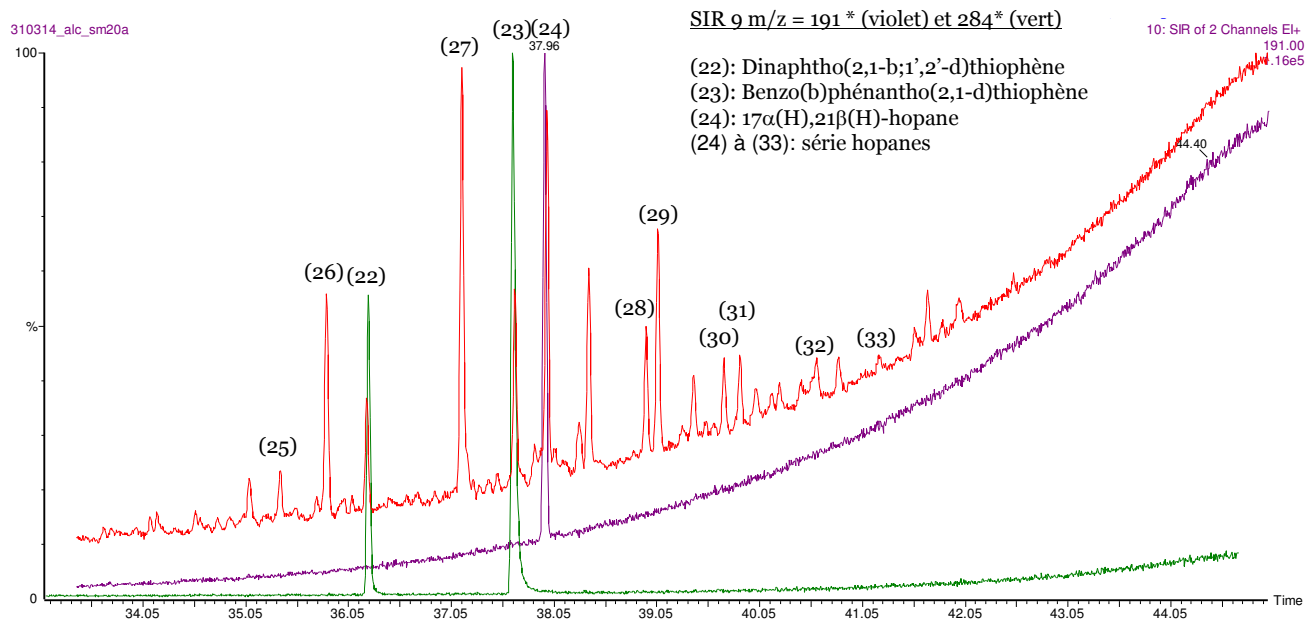


Figure 93 : Comparaison des chromatogrammes GC/MS obtenus pour un échantillon (courbe rouge) et une solution étalon (courbes verte et violette). (\*) =  $m/z$  de quantification

## ANNEXE 4 : Limites de quantification (LQ) moyennes calculées à partir des valeurs d'analyses des blancs des prélèvements sur filtres

L'ensemble des blancs prélevés lors des campagnes de mesure a été traité afin de déterminer une limite de quantification moyenne pour chaque composé organique analysé. Plusieurs procédures de blanc filtre ont été faites lors des campagnes de terrain selon les appareils et les normes utilisés. Certains blancs ont été exposés pendant plusieurs jours (environ 1 à 2 semaines) dans les analyseurs haut-débits DA-80 pendant les campagnes de mesure en collaboration avec les AASQA. Ils attestent du taux de contamination des filtres de prélèvement lors de leur stockage dans ces appareils. Ces blancs sont notés « blancs exposés ». A l'inverse, certains appareils disponibles au laboratoire ne permettaient pas le stockage de plusieurs filtres donc les relevés de filtre étaient effectués de manière journalière. Le blanc filtre consistait donc à la mise en place du filtre dans l'appareil puis à sa décharge quelques minutes après sans pompage. Ces blancs n'ont donc pas été exposés, notés « blancs non exposés » dans le tableau ci-dessous :

Tableau 29 : Limites de quantification (LQ) déterminée pour chaque composé organique analysé en GC/MS SIFI.

Composés	Limites de quantification (LQ) pour un préleveur haut débit en ng.m <sup>-3</sup>			
	Blancs non exposés (n= 8)		Blancs exposés (n= 20)	
	SCAN	SIR	SCAN	SIR
<b>n-Alcanes</b>				
Undécane	<LD <sup>a</sup>	n.a	1,40 ± 0,38	n.a
Dodécane	0,33 ± 0,07	n.a	0,11 ± 0,03	n.a
Tridécane	0,83 ± 0,17	n.a	0,08 ± 0,09	n.a
Tétradécane	0,22 ± 0,01	n.a	0,06 ± 0,01	n.a
Pentadécane	0,09 ± 0,001	n.a	0,28 ± 0,069	n.a
Cétane	0,21 ± 0,037	n.a	0,16 ± 0,034	n.a
Heptadécane	0,12 ± 0,011	n.a	0,23 ± 0,048	n.a
Octadécane	0,07 ± 0,009	n.a	0,55 ± 0,143	n.a
Nonadécane	0,07 ± 0,007	n.a	0,98 ± 0,245	n.a
Eicosane	0,09 ± 0,018	n.a	0,59 ± 0,143	n.a
Heneicosane	0,07 ± 0,002	n.a	0,52 ± 0,121	n.a
Docosane	0,10 ± 0,011	n.a	0,49 ± 0,109	n.a
Tricosane	0,14 ± 0,019	n.a	0,28 ± 0,057	n.a
Tétracosane	0,11 ± 0,012	n.a	0,23 ± 0,046	n.a
Pentacosane	0,12 ± 0,015	n.a	0,17 ± 0,032	n.a
Hexacosane	0,14 ± 0,028	n.a	0,12 ± 0,023	n.a
Heptacosane	0,14 ± 0,021	n.a	0,15 ± 0,029	n.a
Octacosane	0,10 ± 0,02	n.a	0,07 ± 0,01	n.a
Nonacosane	0,09 ± 0,012	n.a	0,10 ± 0,016	n.a
Triacontane	0,10 ± 0,013	n.a	0,11 ± 0,025	n.a
Untriacontane	0,07 ± 0,007	n.a	0,12 ± 0,025	n.a
Dotriacontane	<LD <sup>a</sup>	n.a	0,07 ± 0,011	n.a
Tritriacontane	0,07 ± 0,007	n.a	0,12 ± 0,028	n.a
Tétracontane	<LD <sup>a</sup>	n.a	0,16 ± 0,04	n.a

Pentatriacontane	<LD <sup>a</sup>	n.a	0,14 ± 0,036	n.a
Hexatriacontane	<LD <sup>a</sup>	n.a	0,30 ± 0,083	n.a
Heptatriacontane	<LD <sup>a</sup>	n.a	0,32 ± 0,084	n.a
Octatriacontane	<LD <sup>a</sup>	n.a	<LD <sup>a</sup>	n.a
Nonatriacontane	<LD <sup>a</sup>	n.a	0,26 ± 0,071	n.a
Tétracontane	<LD <sup>a</sup>	n.a	0,22 ± 0,064	n.a
<b>Alcanes ramifiés</b>				
Pristane	<LD <sup>a</sup>	n.a	0,19 ± 0,045	n.a
Phytane	0,02 ± 0,004	n.a	0,39 ± 0,105	n.a
<b>Hopanes</b>				
Trisnorhopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
17 $\alpha$ (H)-trisorhopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-norhopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	0,34 ± 0,09
17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-hopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	0,29 ± 0,08
22S,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
22R,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-homohopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
22S,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
22R,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-bishomohopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
22S,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
22R,17 $\alpha$ (H),21 $\beta$ (H)-trishomohopane	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
<b>HAP monosubstitués (MethHAP)</b>				
2-méthyl-naphthalène	<LD <sup>a</sup>	0,03 ± 0,006	n.a	0,01 ± 0,001
1-méthylfluorène	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	n.a	<LD <sup>b</sup>
3-méthylphénanthrène	<LD <sup>a</sup>	0,02 ± 0,002	<LD <sup>a</sup>	0,07 ± 0,020
2-méthylphénanthrène	<LD <sup>a</sup>	0,01 ± 0,002	<LD <sup>a</sup>	0,13 ± 0,036
2-méthylanthracène	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	0,04 ± 0,007
4,9-méthylphénanthrène	<LD <sup>a</sup>	0,01 ± 0,001	<LD <sup>a</sup>	0,05 ± 0,014
1-méthylphénanthrène	<LD <sup>a</sup>	0,01 ± 0,001	<LD <sup>a</sup>	0,20 ± 0,052
4-méthylpyrène	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	0,04 ± 0,010
1-méthylpyrène	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	0,03 ± 0,009
1+3-méthylfluoranthène	<LD <sup>a</sup>	0,01 ± 0,003	<LD <sup>a</sup>	0,03 ± 0,008
Méthylfluoranthène/pyrène	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	0,03 ± 0,007
Méthylfluoranthène/pyrène	<LD <sup>a</sup>	0,02 ± 0,001	<LD <sup>a</sup>	0,01 ± 0,003
3-méthylchrysène	<LD <sup>a</sup>	0,01 ± 0,001	<LD <sup>a</sup>	0,01 ± 0,001
Méthylchrysène/benzo[a]anthracène	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
<b>HAP soufrés (HAPS)</b>				
Dibenzothiophène	<LD <sup>a</sup>	0,05 ± 0,001	n.a	0,01 ± 0,001
Phenanthro(4,5-bcd)thiophène	<LD <sup>a</sup>	0,01 ± 0,001	n.a	<LD <sup>b</sup>
Benzo(b)naphtho(2,1-d)thiophène	<LD <sup>a</sup>	0,04 ± 0,005	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
Benzo(b)naphtho(1,2-d)thiophène	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
Benzo(b)naphtho(2,3-d)thiophène	<LD <sup>a</sup>	0,04 ± 0,004	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>
Dinaphtho(2,1-b;1',2'-d)thiophène	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	n.a	<LD <sup>b</sup>
Benzo(b)phénanthro(2,1-d)thiophène	<LD <sup>a</sup>	<LD <sup>b</sup>	n.a	<LD <sup>b</sup>

a : limite de détection (LD) analytique déterminée pour chaque famille de composé en SCAN

b : limite de détection (LD) analytique déterminée pour chaque famille de composé en SIR

n.a : non analysé

## ANNEXE 5: Extrait du rapport final ADEME Particul'air, localisation et description des sites d'études

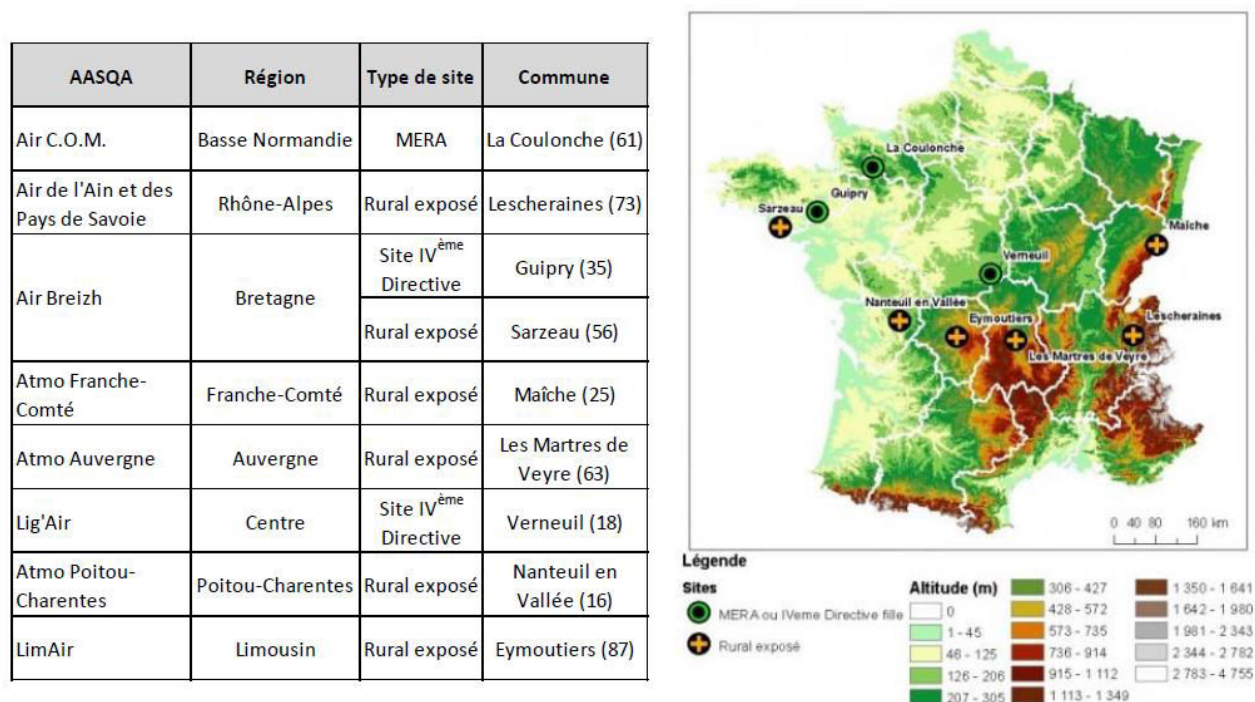


Figure 94 : Carte de France des sites de prélèvement avec fond relief (base de données ALTI, IGN).

Site	Densité (hab/Km <sup>2</sup> )	Variation d'altitude dans un rayon de 5 Kms	Cumul annuel des DJU <sup>4</sup>	Particularités dans l'occupation des sols
La Coulonche (61)	44.3	137	2881	Prairies – 55%
Verneuil (18)	7.8	35	2369	Forêts - 57%
Lescheraines (73)	38	1048	3272	Forêts – 58%
Eymoutiers (87)	29	310	2610	Forêts – 52%
Les Martres de Veyre (63)	310	459	2424	Terres arables – 36%
Nanteuil en Vallée (16)	18.7	136	2128	Terres arables – 63%
Guipry (35)	77	49	2235	Terres arables – 55%
Sarzeau (56)	74	41	2126	Zones humides maritimes – 28%
Maîche_(25)	105	594	3798	Forêts – 55%

Figure 95 : Caractéristiques générales des sites.

## ANNEXE 6 : Représentation statistique des données à l'aide de « boxplot »

Le diagramme en boîte ou boîte à moustache (« boxplot » en anglais) est un outil graphique qui permet de représenter de manière simple les différentes informations de dispersion d'une série de données d'observations. Cet outil synthétise en une représentation les principales informations statistiques : la moyenne, la médiane, les valeurs extrêmes (inférieure et supérieure) ainsi que le 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartile de la série de données étudiées.

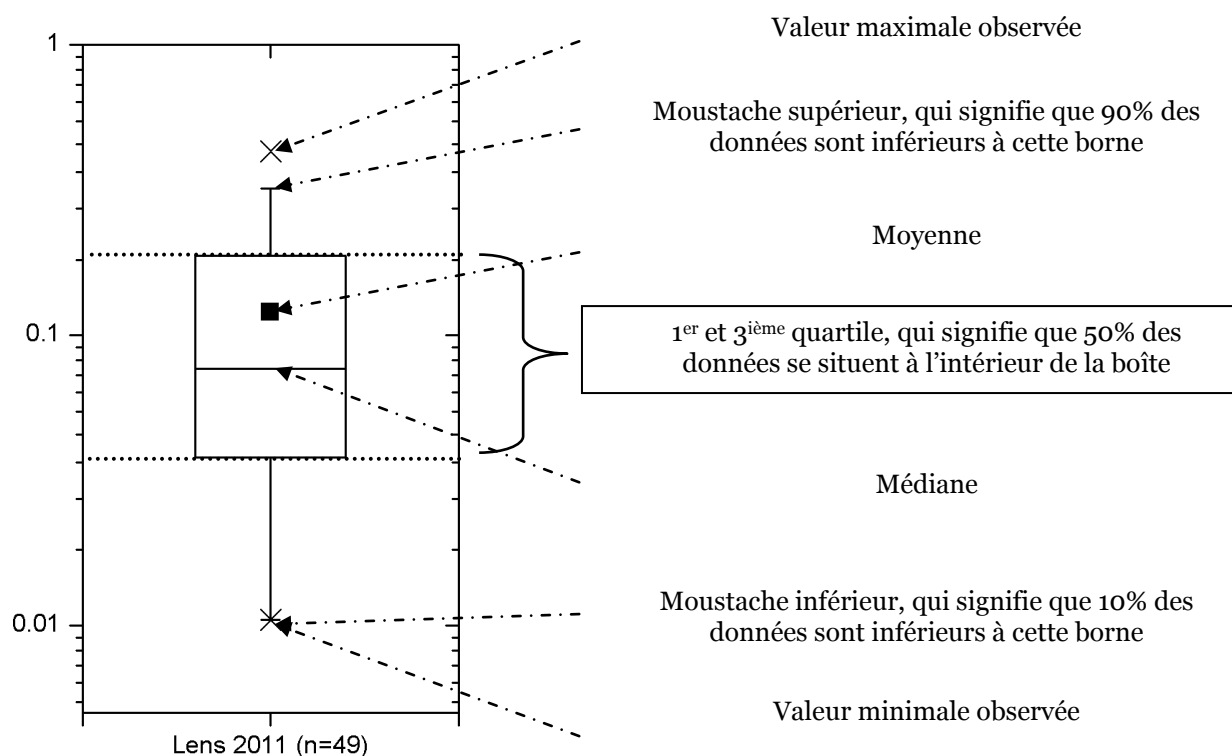


Figure 96 : Schéma explicatif de la représentation par "boxplot".

## ANNEXE 7 : Calculs des incertitudes du modèle de régression non-linéaire pour l'estimation des sources d'émissions de HAP

Les incertitudes du modèle sont calculées par l'application de l'équation d'incertitude d'une fonction  $f$  à  $n$  variables indépendantes utilisée dans la méthodologie de van Drooge ([257]). Les développements de l'équation générale du calcul des incertitudes appliquées au site récepteur de Passy avec 3 sources d'émissions principales de HAP (bois, trafic et industrie) sont les suivant :

$$\begin{aligned}
 (U_{[\%HAP]})_{bois}^2 &= \left( \frac{\partial [\%HAP]_{bois}}{\partial [HAP]_{bois}^*} \right)^2 ([HAP]_{bois}^* - \overline{[HAP]_{bois}})^2 + \left( \frac{\partial [\%HAP]_{bois}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} \right)^2 ([HAP]_{trafic}^* - \overline{[HAP]_{trafic}})^2 + \\
 &\quad \left( \frac{\partial [\%HAP]_{bois}}{\partial [HAP]_{ind}^*} \right)^2 ([HAP]_{ind}^* - \overline{[HAP]_{ind}})^2 + \\
 &\quad 2 \left( \frac{\partial [\%HAP]_{bois}}{\partial [HAP]_{bois}^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_{bois}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} \right) ([HAP]_{bois}^* - \overline{[HAP]_{bois}})([HAP]_{trafic}^* - \overline{[HAP]_{trafic}}) + \\
 &\quad 2 \left( \frac{\partial [\%HAP]_{bois}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_{bois}}{\partial [HAP]_{ind}^*} \right) ([HAP]_{trafic}^* - \overline{[HAP]_{trafic}})([HAP]_{ind}^* - \overline{[HAP]_{ind}}) + \\
 &\quad 2 \left( \frac{\partial [\%HAP]_{bois}}{\partial [HAP]_{bois}^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_{bois}}{\partial [HAP]_{ind}^*} \right) ([HAP]_{bois}^* - \overline{[HAP]_{bois}})([HAP]_{ind}^* - \overline{[HAP]_{ind}}) \\
 (U_{[\%HAP]})_{trafic}^2 &= \left( \frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{bois}^*} \right)^2 ([HAP]_{bois}^* - \overline{[HAP]_{bois}})^2 + \left( \frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} \right)^2 ([HAP]_{trafic}^* - \overline{[HAP]_{trafic}})^2 + \\
 &\quad \left( \frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{ind}^*} \right)^2 ([HAP]_{ind}^* - \overline{[HAP]_{ind}})^2 + \\
 &\quad 2 \left( \frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{bois}^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} \right) ([HAP]_{bois}^* - \overline{[HAP]_{bois}})([HAP]_{trafic}^* - \overline{[HAP]_{trafic}}) + \\
 &\quad 2 \left( \frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{ind}^*} \right) ([HAP]_{trafic}^* - \overline{[HAP]_{trafic}})([HAP]_{ind}^* - \overline{[HAP]_{ind}}) + \\
 &\quad 2 \left( \frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{bois}^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{ind}^*} \right) ([HAP]_{bois}^* - \overline{[HAP]_{bois}})([HAP]_{ind}^* - \overline{[HAP]_{ind}}) \\
 (U_{[\%HAP]})_{ind}^2 &= \left( \frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{bois}^*} \right)^2 ([HAP]_{bois}^* - \overline{[HAP]_{bois}})^2 + \left( \frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} \right)^2 ([HAP]_{trafic}^* - \overline{[HAP]_{trafic}})^2 + \\
 &\quad \left( \frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{ind}^*} \right)^2 ([HAP]_{ind}^* - \overline{[HAP]_{ind}})^2 + \\
 &\quad 2 \left( \frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{bois}^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} \right) ([HAP]_{bois}^* - \overline{[HAP]_{bois}})([HAP]_{trafic}^* - \overline{[HAP]_{trafic}}) + \\
 &\quad 2 \left( \frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{ind}^*} \right) ([HAP]_{trafic}^* - \overline{[HAP]_{trafic}})([HAP]_{ind}^* - \overline{[HAP]_{ind}}) + \\
 &\quad 2 \left( \frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{bois}^*} \right) \left( \frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{ind}^*} \right) ([HAP]_{bois}^* - \overline{[HAP]_{bois}})([HAP]_{ind}^* - \overline{[HAP]_{ind}})
 \end{aligned}$$

Les dérivées partielles de la contribution des sources de combustion du bois et du trafic routier en fonction des différentes variables sont exprimées ci-dessous :

Pour la contribution liée à la source d'émission « combustion du bois »  $[\%HAP]_{bois}$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{bois}^*} = \frac{([HAP]_{fond} - [HAP]_{ind})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} = \frac{([HAP]_{fond} - [HAP]_{ind})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{ind}^*} = \frac{([HAP]_{trafic} + [HAP]_{bois} - 2.[HAP]_{fond})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{ind}}{\partial [HAP]_{fond}^*} = \frac{(2.[HAP]_{ind} - [HAP]_{bois} - [HAP]_{trafic})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

et pour la contribution due à la source d'émission du trafic routier  $[\%HAP]_{trafic}$  :

$$\frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{bois}^*} = \frac{([HAP]_{fond} - [HAP]_{trafic})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{trafic}^*} = \frac{([HAP]_{bois} + [HAP]_{ind} - 2.[HAP]_{fond})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{ind}^*} = \frac{([HAP]_{fond} - [HAP]_{trafic})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$

$$\frac{\partial [\%HAP]_{trafic}}{\partial [HAP]_{fond}^*} = \frac{(2.[HAP]_{trafic} - [HAP]_{bois} - [HAP]_{ind})}{([HAP]_{bois} + [HAP]_{trafic} + [HAP]_{ind} - 3.[HAP]_{fond})^2}$$



## ANNEXE 8 : Profils d'élévation et appareils de mesure de température installés en vallées alpines

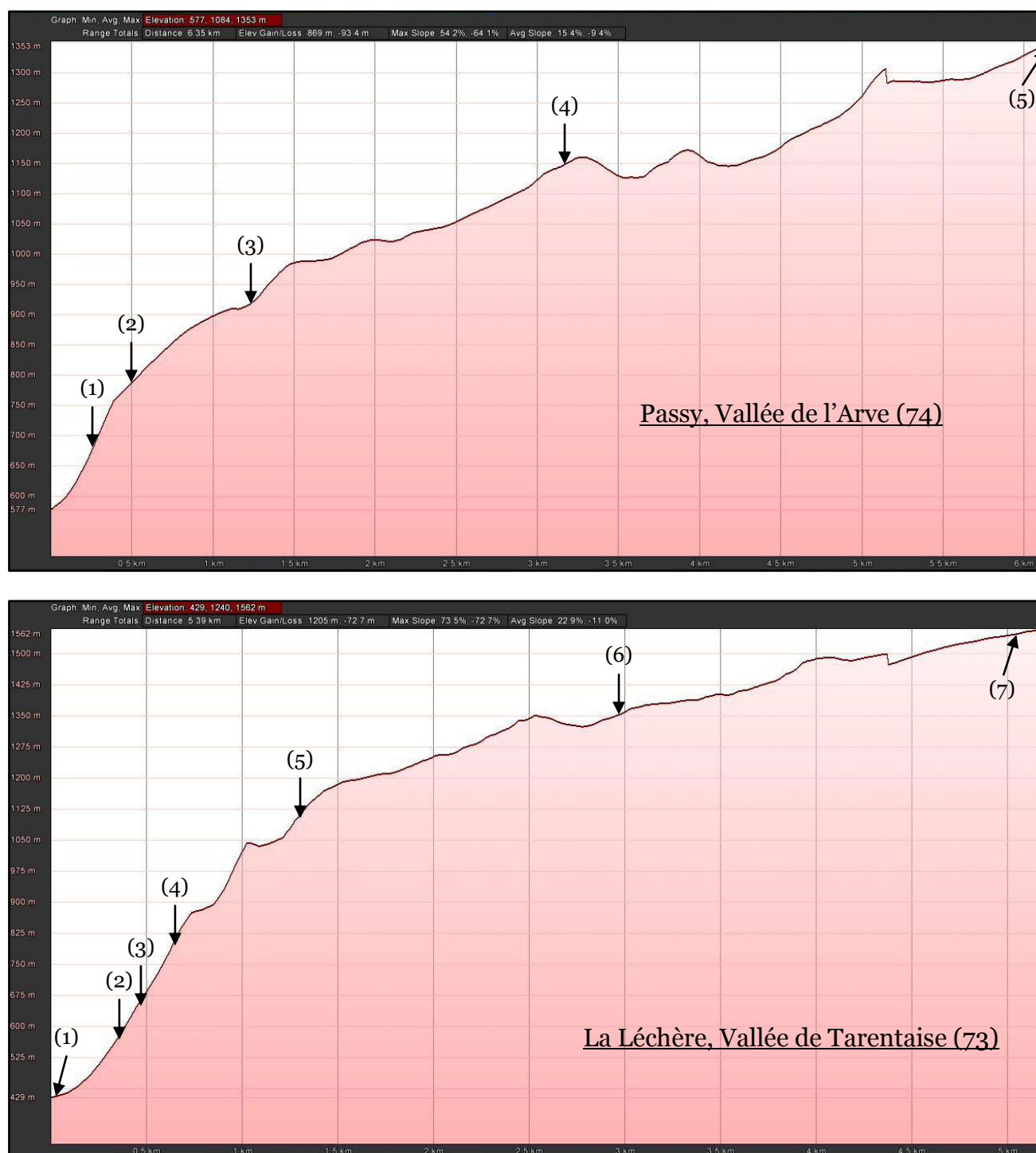
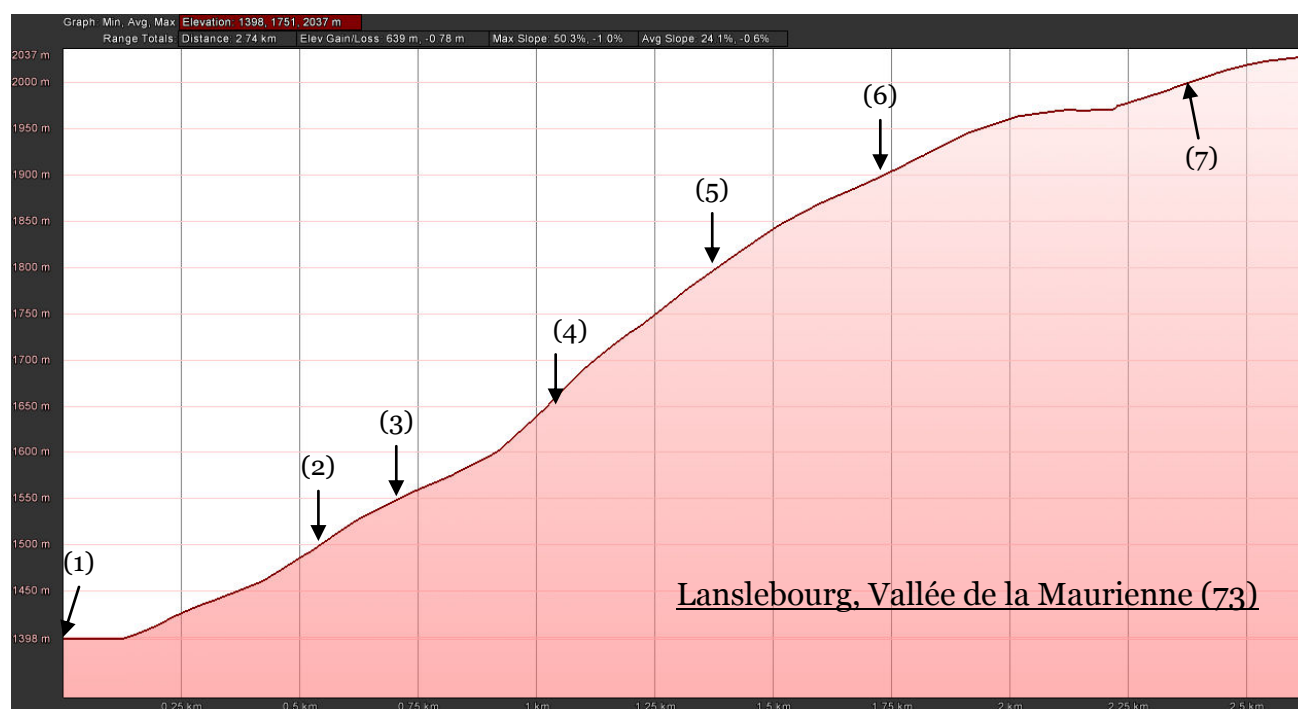


Figure 97 : Profils d'élévation et positions des appareils de mesure de température installés le long des pentes dans la vallée de l'Arve (5 appareils) et de Tarentaise (7 appareils). (Source : Google Earth)



*Figure 98 : Profil d'élévation et positions des installations de nivoculture (7 canons à neige) de la station de Val-Cenis Vanoise. (Source : Google Earth)*

## ANNEXE 9 : Résultats de la déconvolution des sources de PM par la méthodologie MM-CMB pour les différents sites d'étude.

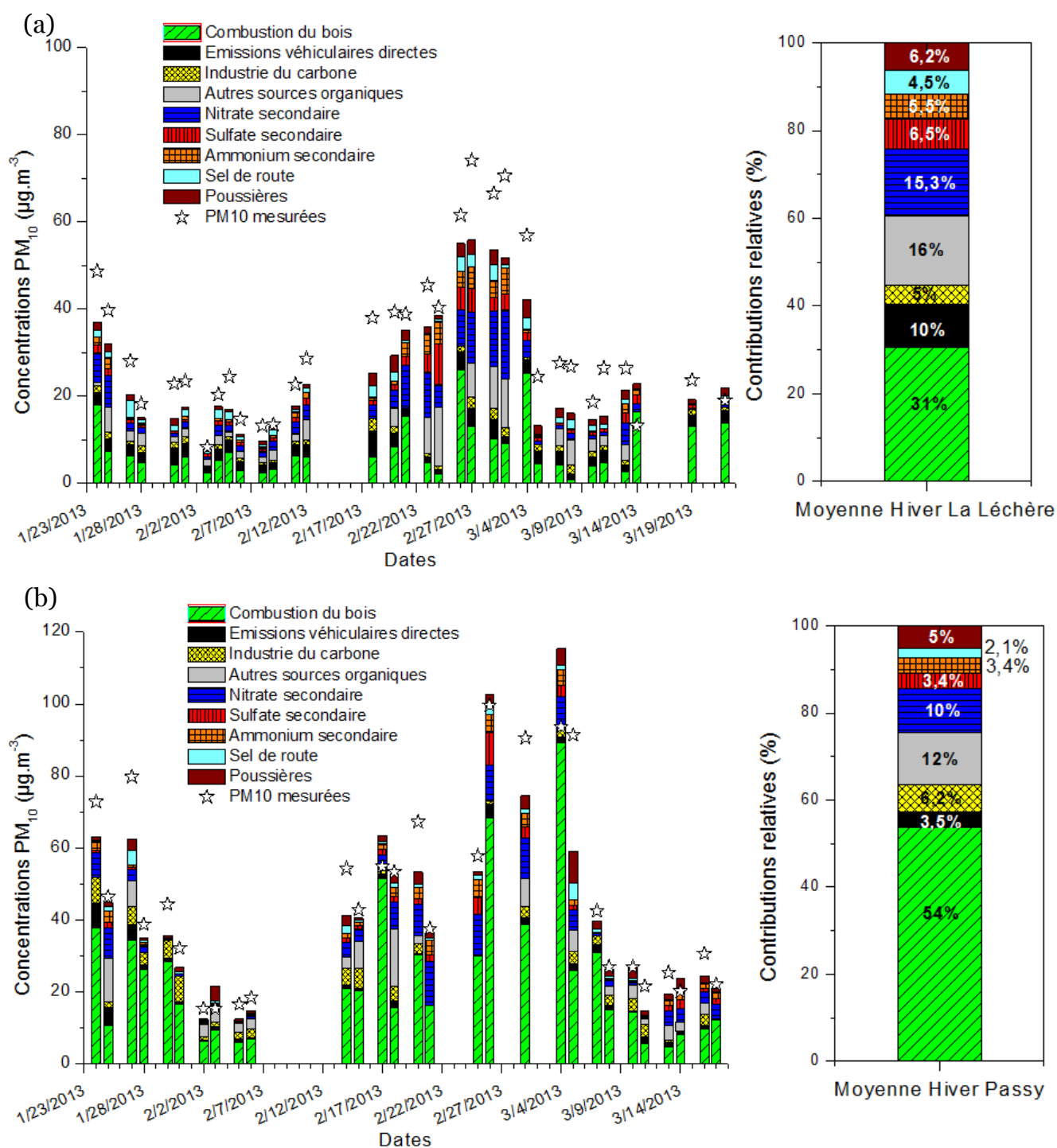


Figure 99 : Variations temporelles des contributions des sources de  $PM_{10}$  calculées par la méthodologie CMB dans la vallée de la Tarentaise à La Léchère (a) et de l'Arve à Passy (b) en hiver 2013.

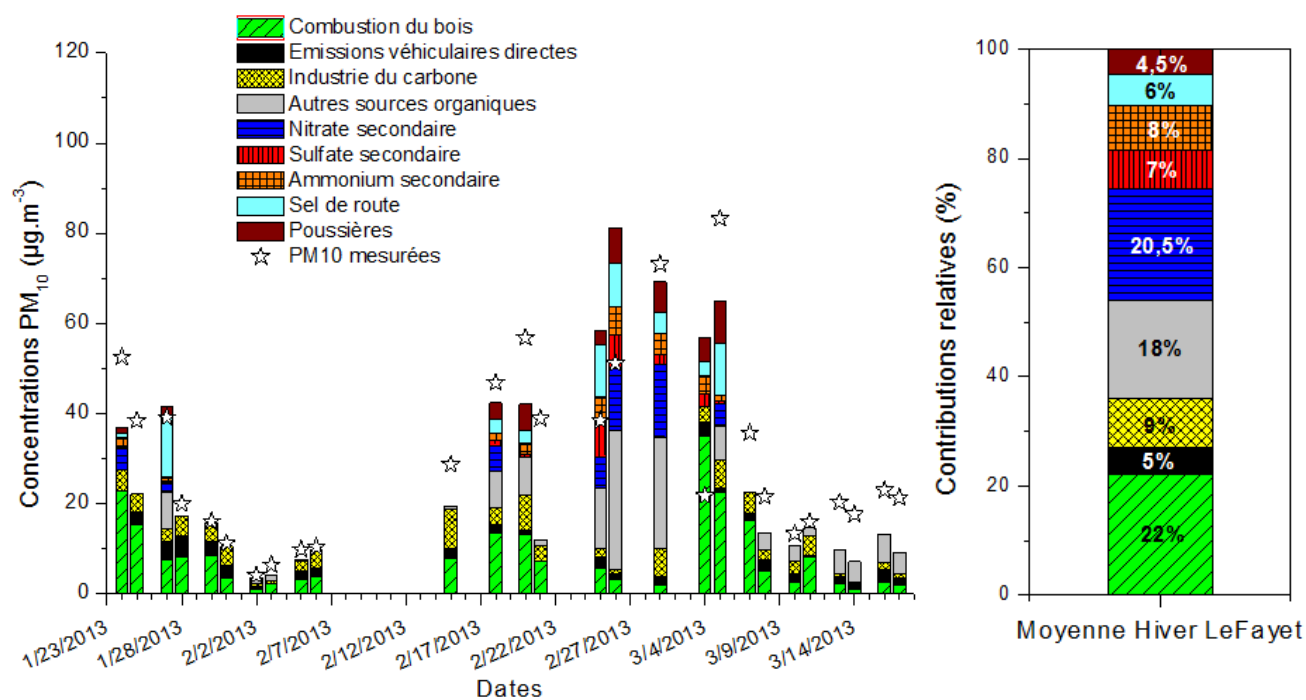


Figure 100 : Variations temporelles des contributions des sources de  $PM_{10}$  calculées par la méthodologie CMB sur le site de proximité routière du Fayet.

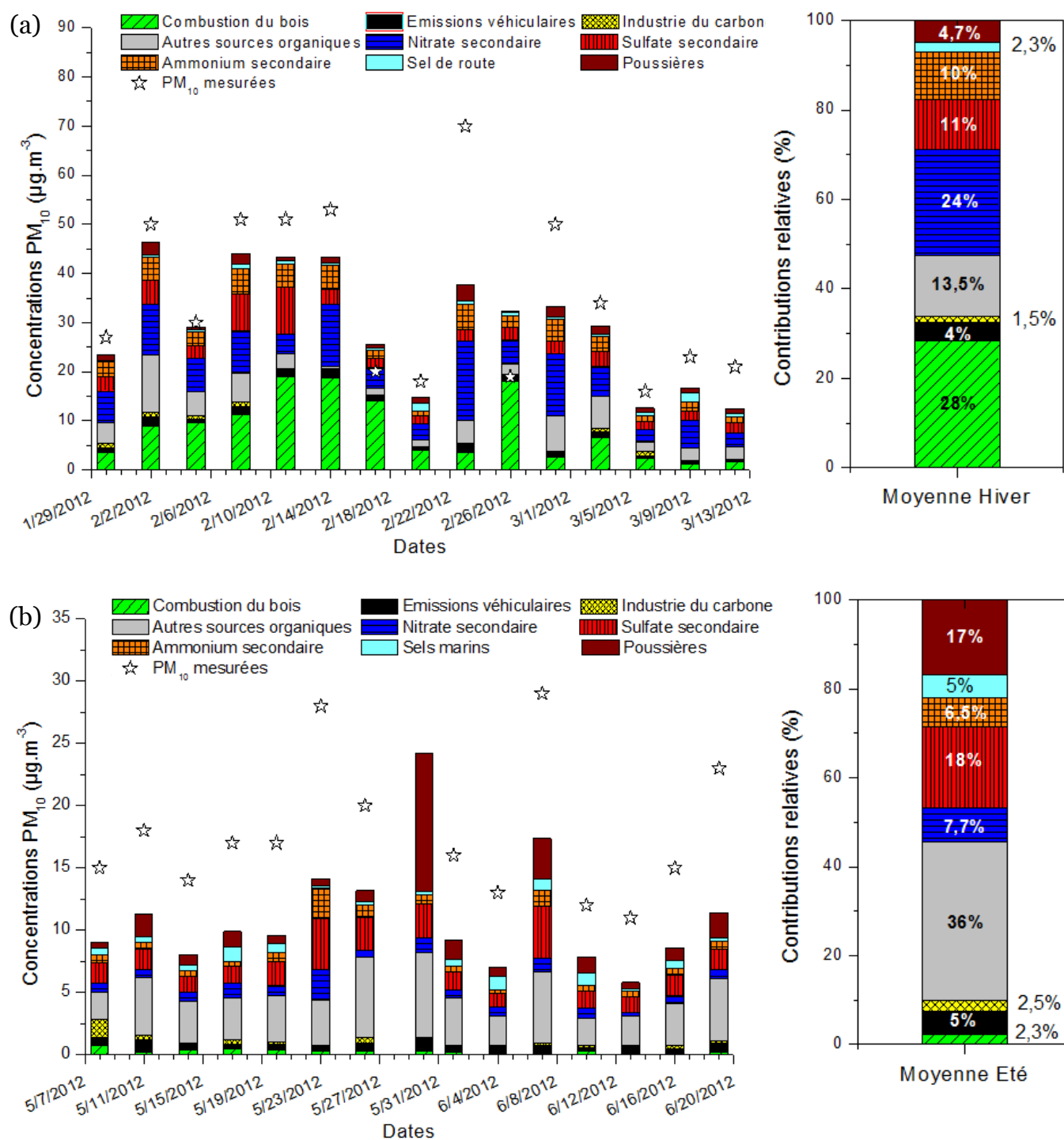


Figure 101 : Variations temporelles des contributions des sources de  $PM_{10}$  calculées par la méthodologie CMB sur le site de « Lyon centre » en hiver 2012 (a) et printemps 2012 (b).

## ANNEXE 10 : Inter-comparaison des méthodologies d'estimation des sources de HAP dans la vallée de la Tarentaise.

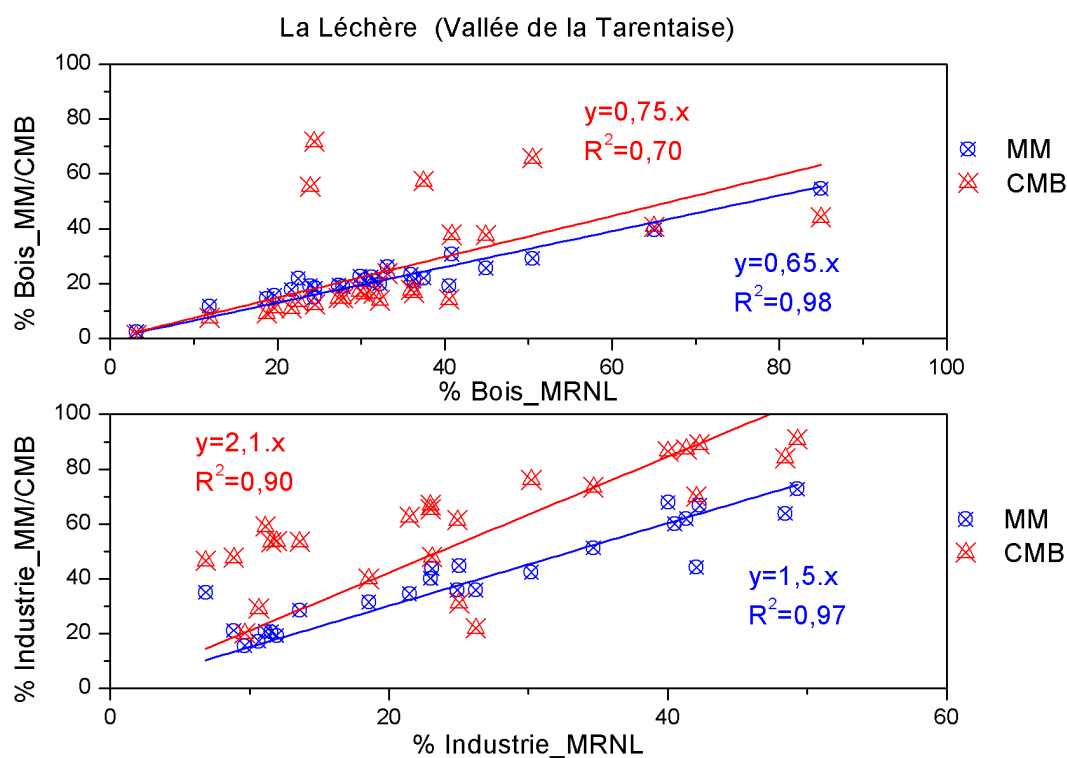
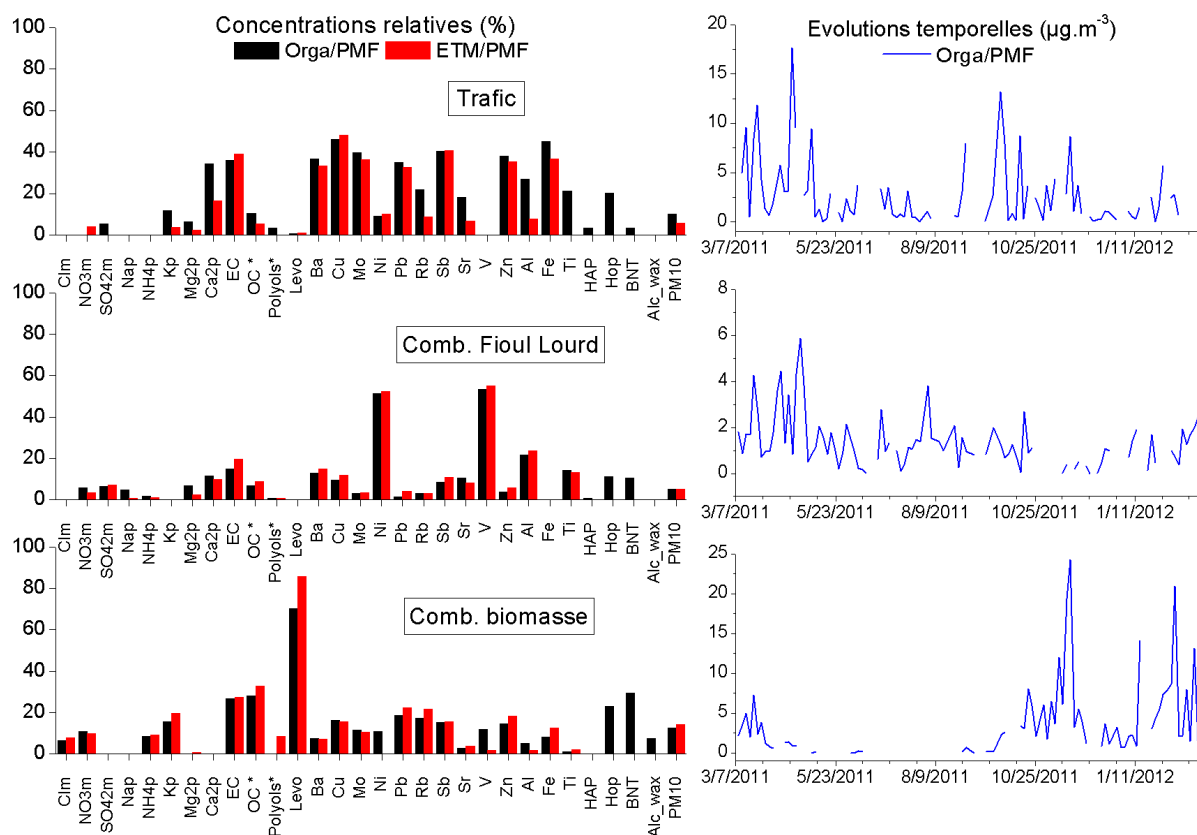


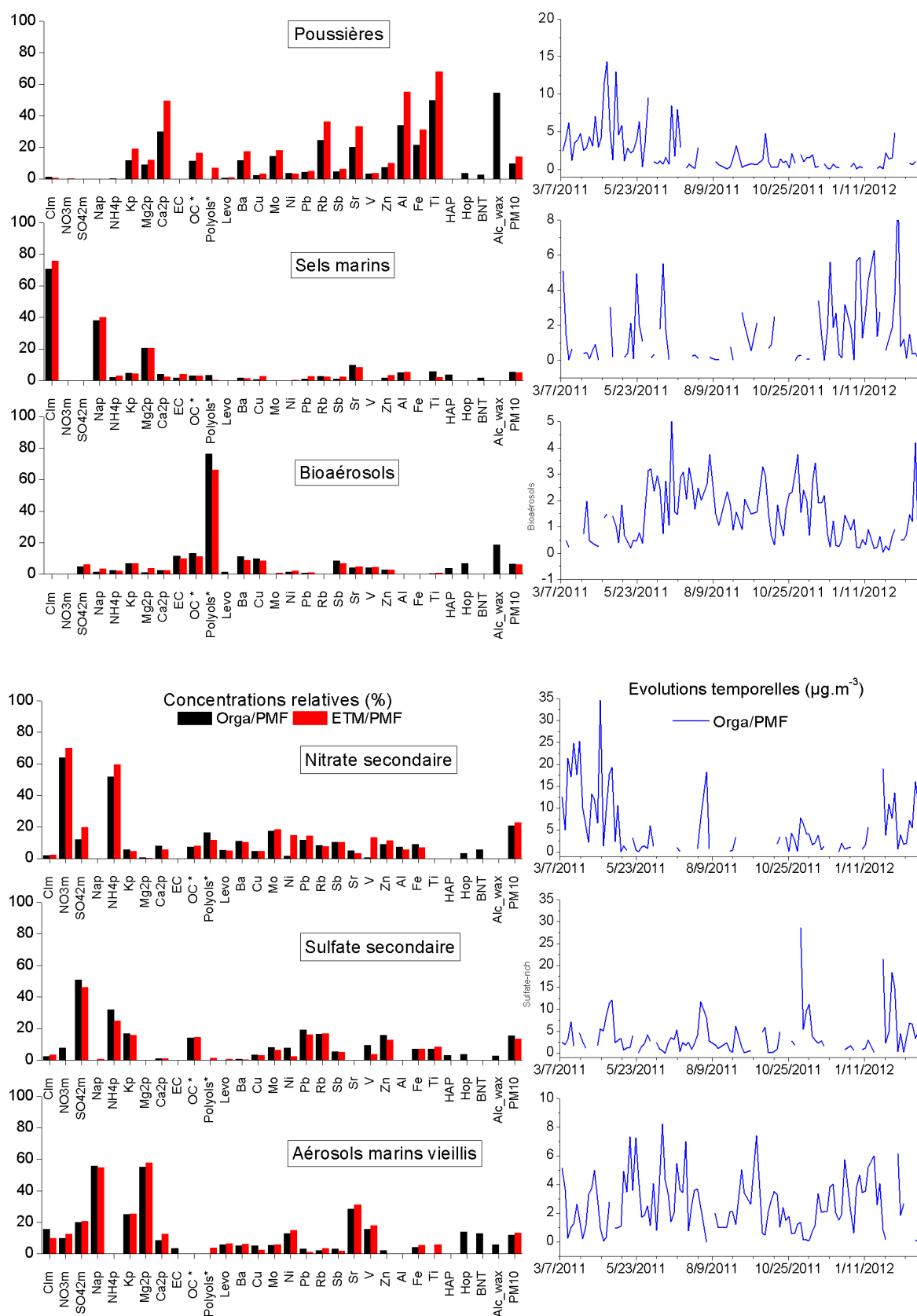
Figure 102 : Comparaison des contributions de la combustion du bois (haut) et de l'industrie (bas) calculées à partir des différentes approches : monotracteur (MM), bilan de masse (CMB) et modèle de régression (MRNL) pour le site de mesure de La Léchère.

## ANNEXE 11 : Performances statistiques du modèle Organiques/PMF et facteurs identifiés sur les échantillons de Lens 2011-2012

Tableau 30 : Résultats de la procédure de "Bootstrap" pour la solution à 10 facteurs dans l'approche organiques/PMF.

Boots	Base Factor 1	Base Factor 2	Base Factor 3	Base Factor 4	Base Factor 5	Base Factor 6	Base Factor 7	Base Factor 8	Base Factor 9	Base Factor 10	Unmap.
Factor 1	87	0	3	2	1	4	0	0	0	1	3
Factor 2	0	96	0	1	0	3	0	0	0	0	0
Factor 3	0	0	92	0	1	0	0	1	0	0	6
Factor 4	0	0	0	99	0	0	0	0	2	0	0
Factor 5	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0
Factor 6	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
Factor 7	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0
Factor 8	0	0	0	0	0	0	0	100	0	0	0
Factor 9	0	0	0	0	0	1	0	0	99	0	0
Factor 10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	99	1







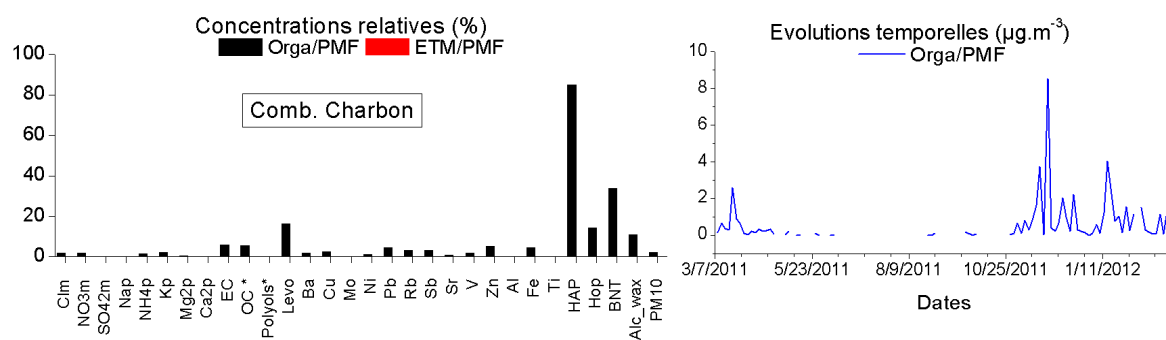


Figure 103 : Profils de source en concentrations relatives pour chaque espèce (à gauche) et évolutions temporelles (à droite) des contributions des sources correspondantes.

ANNEXE 12 : Source apportionment of PM<sub>10</sub> in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions

Publié en Avril 2014 dans Atmospheric Chemistry and Physics, 14, 3325-3346

**A. Waked<sup>1</sup>, O. Favez<sup>2</sup>, L. Y. Alleman<sup>3,4</sup>, C. Piot<sup>5</sup>, J.-E. Petit<sup>2,6</sup>, T. Delaunay<sup>7</sup>, E. Verlinden<sup>7</sup>, B. Golly<sup>5</sup>, J.-L. Besombes<sup>5</sup>, J.-L. Jaffrezo<sup>1</sup>, and E. Leoz-Garziandia<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Université Grenoble 1-CNRS, LGGE UMR183, 38041 Grenoble, France

<sup>2</sup> INERIS, DRC/CARA/CIME, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

<sup>3</sup> Université Lille Nord de France, 59000 Lille, France

<sup>4</sup> Mines Douai, CE, 59508 Douai, France

<sup>5</sup> Université de Savoie, LCME, 73376 Le Bourget du lac, France

<sup>6</sup> Université de Versailles Saint-Quentin CNRS-CEA, LSCE, 91198 Gif-Sur-Yvette, France

<sup>7</sup> Atmo Nord-Pas-de-Calais, 59044 Lille, France



# Source apportionment of PM<sub>10</sub> in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions

A. Waked<sup>1</sup>, O. Favez<sup>2</sup>, L. Y. Alleman<sup>3,4</sup>, C. Piot<sup>5</sup>, J.-E. Petit<sup>2,6</sup>, T. Delaunay<sup>7</sup>, E. Verlinden<sup>7</sup>, B. Golly<sup>5</sup>, J.-L. Besombes<sup>5</sup>, J.-L. Jaffrezo<sup>1</sup>, and E. Leoz-Garziandia<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université Grenoble 1-CNRS, LGGE UMR5183, 38041 Grenoble, France

<sup>2</sup>INERIS, DRC/CARA/CIME, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

<sup>3</sup>Université Lille Nord de France, 59000 Lille, France

<sup>4</sup>Mines Douai, CE, 59508 Douai, France

<sup>5</sup>Université de Savoie, LCME, 73376 Le Bourget du lac, France

<sup>6</sup>Université de Versailles Saint-Quentin CNRS-CEA, LSCE, 91198 Gif-Sur-Yvette, France

<sup>7</sup>Atmo Nord-Pas de Calais, 59044 Lille, France

Correspondence to: A. Waked (antoine.waked@lgge.obs.ujf-grenoble.fr) and O. Favez (olivier.favez@ineris.fr)

Received: 12 June 2013 – Published in Atmos. Chem. Phys. Discuss.: 1 October 2013

Revised: 31 January 2014 – Accepted: 6 February 2014 – Published: 3 April 2014

**Abstract.** In this work, the source of ambient particulate matter (PM<sub>10</sub>) collected over a one-year period at an urban background site in Lens (France) was determined and investigated using a positive matrix factorization receptor model (US EPA PMF v3.0). In addition, a potential source contribution function (PSCF) was performed by means of the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (Hysplit) v4.9 model to assess prevailing geographical origins of the identified sources. A selective iteration process was followed for the qualification of the more robust and meaningful PMF solution. Components measured and used in the PMF included inorganic and organic species: soluble ionic species, trace elements, elemental carbon (EC), sugar alcohols, sugar anhydride, and organic carbon (OC). The mean PM<sub>10</sub> concentration measured from March 2011 to March 2012 was about 21 µg m<sup>-3</sup> with typically OM, nitrate and sulfate contributing to most of the mass and accounting respectively for 5.8, 4.5 and 2.3 µg m<sup>-3</sup> on a yearly basis. Accordingly, PMF outputs showed that the main emission sources were (in decreasing order of contribution) secondary inorganic aerosols (28 % of the total PM<sub>10</sub> mass), aged marine emissions (19 %), with probably predominant contribution of shipping activities, biomass burning (13 %), mineral dust (13 %), primary biogenic emissions (9 %), fresh sea salts

(8 %), primary traffic emissions (6 %) and heavy oil combustion (4 %). Significant temporal variations were observed for most of the identified sources. In particular, biomass burning emissions were negligible in summer but responsible for about 25 % of total PM<sub>10</sub> and 50 % of total OC in winter-time. Conversely, primary biogenic emissions were found to be negligible in winter but to represent about 20 % of total PM<sub>10</sub> and 40 % of total OC in summer. The latter result calls for more investigations of primary biogenic aerosols using source apportionment studies, which quite usually disregard this type of source. This study further underlines the major influence of secondary processes during daily threshold exceedances. Finally, apparent discrepancies that could be generally observed between filter-based studies (such as the present one) and aerosol mass spectrometer-based PMF analyses (organic fractions) are also discussed.

## 1 Introduction

During the last decades, air pollution has become of an increasing concern, especially in urban areas, due to its adverse effect on human health (Pope and Dockery, 2006). Respiratory and cardiovascular illnesses related to particulate matter

(PM) exposure have been well established in the literature (e.g., Ramgolam et al., 2009; Pope et al., 2009). Therefore, identification of PM sources is necessary to develop air quality improvement strategies in order to be able to control and reduce ambient PM concentrations through targeted actions. To address this issue, many tools have been used for the identification and quantification of PM sources (Paatero and Tapper, 1994; Schauer et al., 1996; Ulbrich et al., 2009). Chemical speciation of ambient PM coupled to receptor modeling is currently considered one of the most powerful tools for this purpose (Srimuruganandam and Shiva Nagendra, 2012).

Receptor models have been applied in many studies and in many regions and have shown the ability to identify accurately the potential emission sources at a receptor site (Watson et al., 2001; Chow et al., 1992). They are based on the hypothesis that mass conservation as well as mass analysis can be used to apportion sources of ambient PM in the atmosphere. However, the choice of a specific receptor model depends largely on the knowledge of sources (Viana et al., 2008). If the chemical sources profiles are available, chemical mass balance (CMB) model can be used (Schauer et al., 1996). The positive matrix factorization (PMF) model (Paatero and Tapper, 1994) is highly recommended when sources are not formally known, but it requires post-treatment source identification. PMF has been used in many studies dealing with air pollution in urban areas in the USA, Europe, and Asia (Shrivastava et al., 2007; Viana et al., 2008; Pandolfi et al., 2011). Many sources such as road transport, industrial emissions, sea salt, and crustal dust were identified using this method (Viana et al., 2008). However, there have been few PMF studies where metals and inorganic aerosols are combined with organic tracers (Shrivastava et al., 2007; Wang et al., 2012). In addition, the contribution of biogenic sources (primary and secondary fractions) has not been clearly investigated up to now (Jimenez et al., 2009). These sources can represent a very important fraction (> 40 %) of PM mass (Hallquist et al., 2009; El Haddad et al., 2011) and should not be neglected. Recently, some sugar alcohols (polyols) tracers such as arabitol, sorbitol and mannitol were used to apportion the primary contribution of this fraction (Graham et al., 2003; Yttri et al., 2007; Bauer et al., 2008). However, to the best of our knowledge, the contribution of primary biogenic sources has not yet been investigated using PMF.

In this work, we report a source apportionment of ambient PM<sub>10</sub> concentrations in an urban background site located in the northern part of France, a region which is frequently subjected to PM<sub>10</sub> limit value exceedances (MEDDE, 2011). As explained below (Sect. 3), this site can also be considered as representative of baseline urban background conditions in north-western Europe. The data collected during a one-year period (2011–2012) included the characterization and the quantification of more than 36 species, including metals and trace elements, major ions, sugar anhydride, and some sugar alcohols tracers. The PMF receptor model, with a strin-



Fig. 1. Localization of the sampling site and surrounding region.

gent quality control, was applied for the estimation of the emission sources, including primary biogenic aerosols.

## 2 Methodology

### 2.1 Sampling site

Daily PM<sub>10</sub> filter samples were collected by the local air quality monitoring network (ATMO Nord-Pas de Calais) at an urban background site in Lens, northern France (Fig. 1). However, only every third filter was analyzed. The city of Lens (35 000 inhabitants, 50°25' N latitude and 02°21' E longitude) is actually part of a larger conurbation of more than 500 000 inhabitants and is surrounded by other large populated areas in northern France (conurbation of Lille; 35 km northeast of Lens, Bethune; 27 km northwest of Lens and Valenciennes; 58 km east of Lens). Whereas the sampling site is located relatively far away from major roads (approximately 1 km) and stationary emission sources, it is expected to be influenced by many anthropogenic activities. Road-transport emissions should be considered, with several highly trafficked highways (A1, A21, A26) passing through this north-to-south transit region. In addition, many petrochemical, metallurgic, and non-metallurgic industrial companies are located in the coastal zone or dispersed in the region. Being a populated area (325 inh. km<sup>-2</sup>), it is also influenced by domestic emissions, including residential wood burning (ATMO Nord-Pas de Calais, 2009, <http://www.atmo-npdc.fr>). Finally, it is located 80 km from the Strait of Dover, and can therefore be influenced by oceanic sea spray episodes as well as maritime transport. The climate in Lens is oceanic with an average temperature during the period of the study of 4 °C in winter and 18 °C in summer.

### 2.2 Measurements

Chemical analyses were performed on PM<sub>10</sub> daily atmosphere samples collected every third day from 9 March 2011

to 6 March 2012. These atmosphere sample collectors consist of 150 mm diameter quartz fiber filters (Pall-Gelman 2500 QAT-UP), samples obtained using a high volume sampler (DA80, Digitel) equipped with a PM<sub>10</sub> cut-off inlet and operating at a flow rate of 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. The filters were preheated at 500 °C for 12 h before exposure in order to remove any trace of organic contaminants. Results presented here have been obtained on a total number of 117 atmosphere samples (and 8 blank filters). PM<sub>10</sub> mass concentrations were measured at the same site using a beta gauge (MP101M, Environment S.A.) equipped with a PM<sub>10</sub> inlet and smart heater system (so-called RST), allowing for removing water at high ambient relative humidity.

Chemical analyses were performed for various elements and components using a range of instrumental techniques on sub-sampled fractions of the filters. The elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) were analyzed using the thermo optical transmission method on a Sunset Lab analyzer (Birch and Cary, 1996). A punch of 1.5 cm<sup>2</sup> was directly analyzed following the EUSAAR-2 protocol (Cavalli et al., 2010) and automatic split time was used to differentiate EC and OC. Sugar anhydrides (levoglucosan, mannosan, and galactosan) and sugar alcohols (arabitol, sorbitol, mannitol) were analyzed by HPLC-PAD using a set of Metrohm columns (MetroSep A Supp 15 and Metrosep Carb1). For this analysis, extraction of filter samples was performed using ultrapure water under mechanical agitation for a period of 30 min, the extract being filtrated with 0.22 µm Nuclepore filters before injection (Piot et al., 2012).

Soluble anions and cations were analyzed by ionic chromatography (IC, Dionex DX-600). Briefly, samples were soaked for 1 h in 10 mL of Milli-Q water, and then filtered using 2 µm-porosity Acrodisc filters before analysis. AS/AG 17 and CS/CG 12A columns were used respectively for anions and cations analyses. Only NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentrations subsequently obtained were used for PMF analysis. As for other species, this methodology is similar to the ones commonly used for ambient air filter samples (e.g., Jaffrezo et al., 2005).

Concentrations of seven major (Al, Na, Mg, K, Ca, Fe and Ti) and seventeen trace elements (As, Ba, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn) were analyzed by ICP-AES (IRIS Intrepid, Thermo-Scientific) and ICP-MS (ELAN 6100 DRC, Perkin Elmer), respectively (Alleman et al., 2010). Prior to analyses, each sub-sample was acid digested (HNO<sub>3</sub>; HF; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) with a microwave oven (Milestone ETHOS). Repeated measurements were performed on acid blanks, quality control standard solutions and standard reference material (SRM 1648a, urban particles). Finally, As, Cd, Ce, Co, Cs, La, and Mn were not included in the PMF model due to relatively high uncertainties and detection limits on quartz filters for these trace elements.

A total number of 8 field blank samples were also analyzed with the same techniques in order to determine the detection limits (DL) of the methods. The average blank values

were subtracted from the samples before calculation of atmospheric concentrations.

### 2.3 Source apportionment

Source contributions of ambient PM<sub>10</sub> samples were estimated using PMF (Paatero and Tapper, 1994) by means of the US EPA PMF v3.0 software. This multivariate tool uses measured concentrations and their uncertainties to solve the mass balance equation  $\mathbf{X} = \mathbf{G} \times \mathbf{F} + \mathbf{E}$ .  $\mathbf{X}$  is the data matrix,  $\mathbf{F}$  is a matrix whose vectors represent the profiles of  $p$  sources,  $\mathbf{G}$  is a matrix whose columns represent the contributions of the  $p$  sources and the matrix  $\mathbf{E}$  is the residual matrix. Further description of the model can be found in Paatero and Tapper (1994). During this study, a total of 117 samples were used for the PMF source apportionment. The variety of number of factors, species and parameters tested that led to the best PMF solutions are detailed in Sect. 3.2.

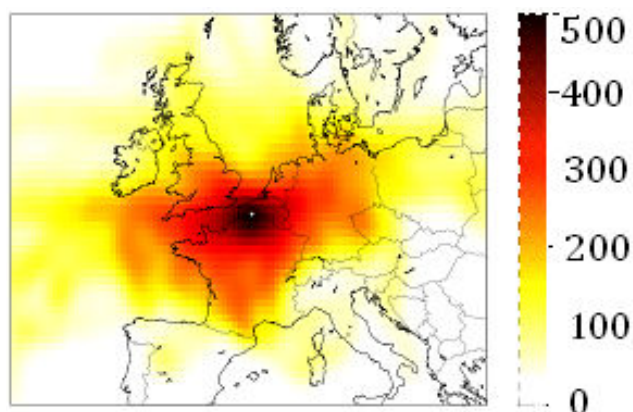
### 2.4 Potential contribution source function

In order to be able to evidence prevailing geographical origins of major PM<sub>10</sub> sources identified through PMF analysis, air mass origins were computed using potential contribution source function (PSCF). This data treatment procedure, so-called PSCF, represents the probability that an air parcel may be responsible for high concentrations measured at the receptor site. It allows geographical identification of potential emission areas by associating any concentration time series (i.e., chemical species or temporal contributions of PMF factors) with back trajectories (Ashbaugh et al., 1985). The methodology is extensively described elsewhere (Polissar et al., 1999). Briefly, at each  $ij$ th grid cells, probabilities are calculated as follows:

$$\text{PSCF}_{ij} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}}$$

where  $n_{ij}$  represents the total number of back trajectories passing through each  $ij$ th cell, and  $m_{ij}$  the number of back trajectories passing through the same cells that are associated with measured concentrations over an arbitrary threshold. This threshold is usually empirically set. Whereas low criterion values cause noisy and hazy analysis, a threshold too high would not be statistically representative. In this study, the 75th percentile of each PMF factor's temporal contribution was chosen, as this gave the best geographical representativeness. It means that only the higher 25 % of the samples are used for defining the main source regions for a given source factor. A weighing function can then be implemented in order to avoid artifacts usually linked to high concentrations with low  $n_{ij}$  values. Weighing coefficients are commonly empirically determined (Hwang and Hopke, 2007; Jeong et al., 2011), but another method, based on a "back-trajectory density" ( $\log(n + 1)$ ), allows less manual work (Bressi, 2012). Following Bressi (2012) and Fig. 2, the





**Fig. 2.** Calculated back-trajectory density used to determine the weighing function coefficients, scaled by the number of back trajectories passing through each cell.

weighing function is determined as

$$W = \begin{cases} 1.00 & \text{for } n_{ij} \geq 0.85 \cdot \max(\log(n+1)) \\ 0.725 & \text{for } 0.6 \cdot \max(\log(n+1)) > n_{ij} \geq 0.85 \cdot \max(\log(n+1)) \\ 0.35 & \text{for } 0.35 \cdot \max(\log(n+1)) > n_{ij} \geq 0.6 \cdot \max(\log(n+1)) \\ 0.1 & \text{for } 0.35 \cdot \max(\log(n+1)) > n_{ij} \end{cases}$$

where  $\max(\log(n+1)) = 2.69$ , or  $\max(n_{ij}) = 497$  in this study. For graphical purposes, resulting PSCF values were filtered by a Gaussian smoothing algorithm and eventually normalized. All calculations were performed using Python.

In addition, one hypothesis in the PSCF is that particles are transported without dispersion and deposition; however, wet deposition is roughly estimated, assuming that even low precipitation ( $\geq 0.1$  mm) would clean up the air parcel, by setting to 0 all grid cells in between the rainy one and the end point (Bressi, 2012). Finally, PSCF was applied here to temporal variations of the PMF factors. The 72-hour back trajectories, along with meteorological parameters (i.e., precipitation), were calculated using the PC-based version of the Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (Hysplit) model (v.4.9; Draxler and Hess, 1997), every 12 h from 9 March 2011 LT to 6 March 2012 LT. The longitude, latitude and altitude of the end point were set at 2.81°, 50.43°, and 500 m, respectively. As concentration data are available only every 3 days, 3 back trajectories are associated with each data point, centered at the mid-sampling time (i.e.,  $t_{\text{average}} \pm 12$  h). The spatial frame of the grid cells is set from (30°; 66°) to (25°; 45°), with a grid resolution of  $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ .

### 3 Results and discussion

#### 3.1 PM mass concentration and chemical composition

An average PM<sub>10</sub> concentration of  $21 \pm 13 \mu\text{g m}^{-3}$  is obtained from collocated automatic measurements with dates corresponding to filters sampled for the study. This is

quite similar to the overall mean PM<sub>10</sub> concentration from 9 March 2011 to 6 March 2012 ( $22 \pm 15 \mu\text{g m}^{-3}$ ) and in the range of annual mean concentrations observed at Lens urban background sites from 2008 to 2012 ( $19\text{--}24 \mu\text{g m}^{-3}$ ). The percentage of the highest daily concentrations ( $\geq 40 \mu\text{g m}^{-3}$ ) is also equivalent to daily samples investigated here and for overall daily concentrations during the period of study (13 % in both cases). It should however be noted that the percentage of exceedances of the  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  daily threshold is significantly lower for the subset investigated here (4 %) than that corresponding to the whole period (8 %), which can be explained by the random distribution of these daily threshold exceedances and the relative shortness of the data set. The city of Lens is located relatively far away from major stationary sources which could significantly influence other urban sites of northern France, so that concentrations recorded in other cities of the region are generally higher (up to 50 %) than that of Lens (ATMO Nord-Pas de Calais Report, 2009). Similarly, annual mean concentrations recorded in Lens are in the lower range of urban background concentrations observed in neighboring countries (see, e.g., Maenhaut et al., 1996; Harrison et al., 2003; Yin et al., 2005 and Beuck et al., 2011, respectively for Belgium, United Kingdom, Ireland and Germany). Therefore, results presented below can certainly be considered as representative of regional urban background conditions in this part of Europe.

A clear seasonal pattern of PM<sub>10</sub> concentrations can be observed (Table 1), with maximum concentrations in spring ( $29 \pm 13 \mu\text{g m}^{-3}$ ) and minimum concentrations in summer ( $14 \pm 13 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

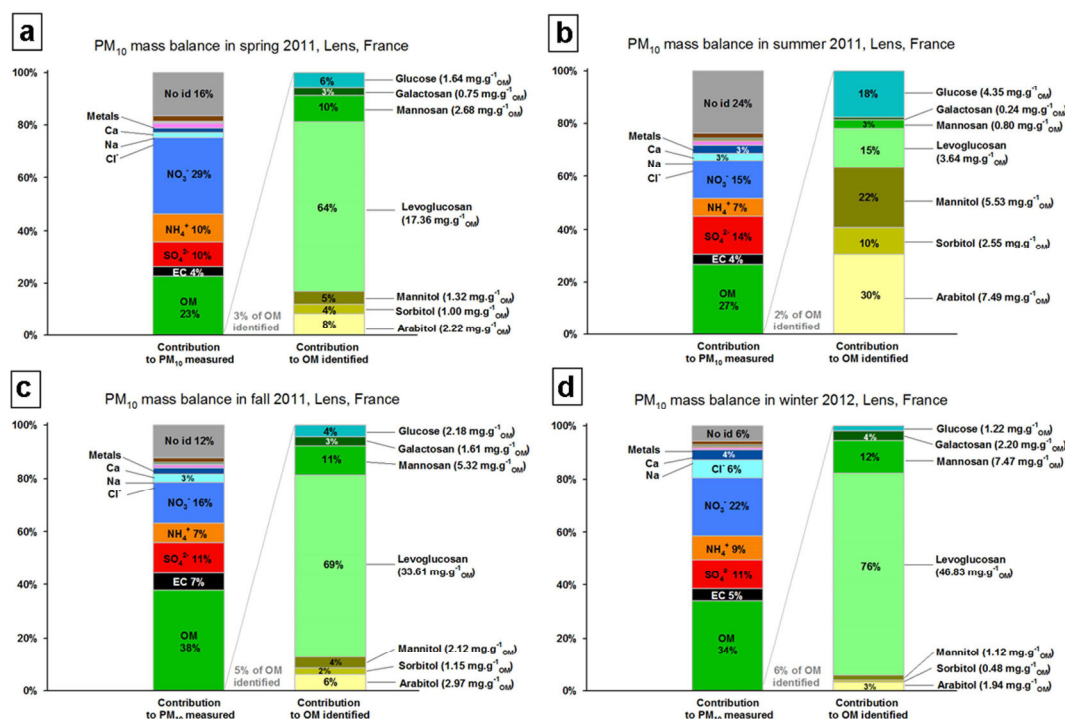
OM is calculated with an OM/OC ratio of 1.75 for all the seasons, as reported by Turpin and Lim (2001). As presented in Table 1 and Fig. 3, it is the major contributor to the PM<sub>10</sub> mass except in spring and accounts for 34 % ( $6.7 \mu\text{g m}^{-3}$ ), 21 % ( $6.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ), 23 % ( $3.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ), and 37 % ( $7.1 \mu\text{g m}^{-3}$ ) of the PM<sub>10</sub> in winter, spring, summer, and fall, respectively. During the measurement period, OM concentrations and contributions are significantly larger in winter (Supplement Fig. S1), as usually observed in Europe (Bergström et al., 2012; Gianini et al., 2012; Legrand and Puxbaum, 2007). This is generally partly explained by the significant influence of residential wood burning during this period of the year (Favez et al., 2009). In the present study, seasonal variations of potassium (K) and levoglucosan, which are commonly used as tracers of biomass combustion (Puxbaum et al., 2007; Dall'Osto et al., 2009; Zhang et al., 2012), showed a similar variability as OM with increased concentrations during the winter and to a lesser extent in the fall season (Table 1 and Fig. 3).

The second major contributor to PM<sub>10</sub> total mass concentrations is nitrate and accounts for 22 % of the total PM<sub>10</sub> mass on average (yearly mean concentration of  $4.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ). A clear seasonal variation is also observed for this species, the highest and lowest contributions being observed during spring ( $8.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) and summer ( $2.0 \mu\text{g m}^{-3}$ ), respectively.

**Table 1.** Average measured concentrations of PM<sub>10</sub> and its major components in spring, summer, fall and winter 2011–2012.

Species	Spring 2011 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Summer 2011 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Fall 2011 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Winter 2012 ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )
PM <sub>10</sub>	29.2	13.7	19.3	19.7
OM	6.07	3.19	7.11	6.68
EC	1.07	0.53	1.27	0.91
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	8.44	2.00	3.02	4.36
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.85	1.99	2.22	2.15
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3.05	0.92	1.39	1.78
Cl <sup>-</sup>	0.58	0.35	0.59	1.28
K	0.14	0.08	0.14	0.17
Na	0.61	0.52	0.53	0.89
Mg	0.11	0.08	0.08	0.10
Ca	0.51	0.21	0.23	0.19
Levogluconan	0.11	0.01	0.24	0.31
$\Sigma$ Sugar alcohols <sup>a</sup>	0.03	0.06	0.05	0.02
$\Sigma$ Metals & trace elements <sup>b</sup>	0.61	0.24	0.36	0.26

<sup>a</sup>(arabitol, sorbitol, mannitol and glucose), <sup>b</sup>(Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn, Al, Fe and Ti)

**Fig. 3.** PM<sub>10</sub> mass balance at Lens in spring (a), summer (b), fall (c) and winter (d) 2011–2012.

More precisely, the highest concentrations are observed at the end of winter – beginning of spring. As already vastly reported, this can be related to the semivolatile character of ammonium nitrate and frequent occurrences of photochemical episodes during a period of the year, which also corresponds to rather humid conditions, low temperatures and increased agricultural activities in this part of Europe (Dall'Osto et al., 2009). Accordingly, ammonium concentrations are also

higher in spring (Table 1 and Fig. 3). It is noteworthy that the sharp decrease of nitrate and ammonium concentrations in summer could be partly linked to sampling artifacts because of the thermal instability of ammonium nitrate (Querol et al., 2001). The third major contributor is sulfate, accounting for 11 % of the total PM<sub>10</sub> mass on average (yearly mean concentration of  $2.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ). It shows a relatively flat seasonal pattern (Table 1 and Fig. 3) due to increased SO<sub>2</sub> emissions

and lower boundary layer height in winter, but more efficient photochemical processes in summer.

Among the other measured components at Lens, EC, Cl<sup>-</sup>, and Na are also important contributors to total PM<sub>10</sub> mass concentrations, accounting for 4.6 % (1.0 µg m<sup>-3</sup>), 3.4 % (0.7 µg m<sup>-3</sup>) and 2.5 % (0.5 µg m<sup>-3</sup>) of the total mass, respectively, on an annual basis. EC, a good tracer for combustion (Bond et al., 2004), follows a temporal variation with maximum concentrations in fall (1.3 µg m<sup>-3</sup>) and minimum concentrations in summer (0.5 µg m<sup>-3</sup>). Sea spray tracers (Cl<sup>-</sup> and Na) both have increased concentrations in the winter season (Supplement Fig. S2), whereas during the other seasons, no significant seasonal variation is observed. Crustal material such as Ca and the total metals and trace elements, which account for 3 % (0.6 µg m<sup>-3</sup>) of PM<sub>10</sub> mass, were increased during the spring season (March through May 2011), accounting for 4 % (1.1 µg m<sup>-3</sup>) of the total PM<sub>10</sub> mass concentration.

The concentration of total sugar alcohols, considered as tracers of primary biogenic emissions (Yttri et al., 2007), increased during the summer season (Table 1). Indeed, the fraction compared to the OM deduced from the OC measurement in (mg gOM<sup>-1</sup>) showed that arabitol reached a value of 0.75 % of OM during summer, much higher than during the winter season (0.19 % of OM). An identical seasonal variation was observed for mannitol, with values of 0.11 % of OM and 0.55 % of OM calculated for winter and summer, respectively (Fig. 3). The increase of the total sugar alcohols concentrations during summer is generally related to the increase of biological activity due to higher thermal convective activity and photophoresis (Graham et al., 2003). For levoglucosan, a marker of biomass combustion, the calculated fraction increased in the winter season with a value of about 0.47 % of OM compared to a value of 0.36 % of OM reported in summer (Fig. 3). The winter maximum is obviously related to the use of wood combustion for household heating.

### 3.2 PMF model optimization

In order to provide the best solution in terms of stability, performance, accuracy, and geochemical likeliness, several factors (from 6 to 1) and combinations of included species (from 17 to 28), following an objective step-by-step methodology, were tested. It happens that a solution with 9 factors provided the most adjusted and robust results. This selection is a multistep process where, at first, all the available chemical species are included. Further adjustments of the list of included species and number of factors are based on an iterative process. One of the criteria used to evaluate the stability of the results at each step is the capability of the model to reproduce experimental concentrations, particularly for species considered as tracers, while the likelihood of the solution factors are evaluated against geochemical and seasonal considerations of the potential sources observed at the site. The

quality of the bootstraps and examinations of the residuals are also considered.

In the final PMF solution (hereafter called “the base run”), the chemical species kept are OC\*, EC, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca, Mg, Na, K, polyols\*, levoglucosan, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn, Al, Fe, Ti, and PM<sub>10</sub>. For Na, Ca, K and Mg, we used the total concentrations obtained by ICP-AES instead of the ionic soluble concentrations. Due to the fact that some organic tracers such as levoglucosan, sorbitol, mannitol, and arabitol are used in the PMF, the OC is replaced by OC\* (OC\* = OC - [levoglucosan/1.25 + sorbitol/2.5 + mannitol/2.5 + arabitol/2.5]). These ratios were determined based on the carbon molar mass of each compound. The “polyols\*” represent the sum of arabitol, sorbitol and mannitol concentrations. Missing values (*n* = 13) for PM<sub>10</sub> were replaced by a reconstructed mass concentration for PM<sub>10</sub> (PM<sub>10</sub> = EC + 1.75\*OC + 3\*Na + 10\*Ca + NO<sub>3</sub> + nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) based on such chemical mass closures calculated for other filters (*R*<sup>2</sup> = 0.97; equation, *y* = *x* - 0.56). Sea salt sulfate (ssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) was calculated by multiplying the mass concentration of Na by a factor of 0.252, following the methodology described by Seinfeld and Pandis (2006). The non-sea salt sulfate (nssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) could then be calculated by subtracting the ssSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mass concentration from the total mass concentration of sulfate. All species measured below detection limit (DL) were replaced by 1/2 DL (Norris et al., 2008). All these species were defined from weak to strong in the PMF based on their signal-to-noise ratio. Mo, Fe, and Ti having a signal-to-noise ratio less than 2 were defined as “weak”. Therefore, the lowest signal-to-noise ratio of 1.27 used in this study was for Mo. PM<sub>10</sub> is defined as “total variable” and is automatically categorized as “weak”.

Because the treatment of uncertainties has a significant effect on the outputs of PMF results and because no standardized methodology is provided for PMF resolution (Hopke et al., 2013), several tests for the uncertainties assessments were performed. As a first step, the individual estimation of uncertainties of the data set was performed following the methodology described by Gianini et al. (2012) and adapted from Anttila et al. (1995). It uses the detection limit (DL, twice of the standard deviation of the field blanks) and the coefficient of variation (CV, standard deviation of repeated analysis divided by the mean value of the repeated analysis). Following this procedure, trace metal elements characterized by very low concentrations would lead to unrealistic low uncertainties, a situation that should be avoided in the PMF input data sheets, as recommended by Hopke et al. (2013). For this purpose, the uncertainty calculation of these trace elements was performed using the expanded relative uncertainties for each species instead of CV and the total uncertainties were calculated by multiplying these relative uncertainties by the concentration of each species. These relative uncertainties included variability from contamination, sampling volume,



**Table 2.** Parameters used for the tests of uncertainty calculation methods and the associated stability results obtained in the base run.

Parameters	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
Species included	EC, OC*, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Levoglucosan, Polyols, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn, Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Ti et PM <sub>10</sub>	EC, OC*, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Levoglucosan, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn, Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Ti et PM <sub>10</sub>	EC, OC*, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Levoglucosan, Polyols, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn, Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Ti et PM <sub>10</sub>	EC, OC*, Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Levoglucosan, Polyols, Ba, Cu, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Sr, V, Zn, Al, Ca, Fe, K, Na, Mg, Ti et PM <sub>10</sub>
Uncertainty calculation methodology	Gianini methodology for all the species	Polissar methodology for all the species	Gianini methodology for all the species except for trace & metal elements where the relative uncertainty was used instead of CV	Polissar methodology for all the species except for trace & metal elements where the relative uncertainty was used instead of CV
Number of Factors	9	9	9	9
Scaled residuals	For many species, scaled residuals were not within the range of -3 and +3 the standard deviation	For many species, scaled residuals were not within the range of -3 and +3 the standard deviation	Set between -3 and +3 the standard deviation	Set between -3 and +3 the standard deviation
Bootstrap results	For some factors, just 58 % of the runs are correlated between base run and the bootstrap runs	For some factors, just 66 % of the runs are correlated between base run and the bootstrap runs	Good correlation between factors: more than 92 % of the runs are correlated between the base run and the bootstrap runs	Good correlation between factors: more than 92 % of the runs are correlated between the base run and the bootstrap runs

repeatability and accuracy (through the digestion recovery rate). Finally, we used an expanded relative uncertainty of 10 % (Lim et al., 2003) for OC, 15 % (Schmid et al., 2001; Cavalli et al., 2010) for EC and 15 % for monosaccharide sugars such as levoglucosan, arabinol, sorbitol and mannitol (Piot et al., 2012; Iinuma et al., 2009).

Besides the use of the methodology described above, two additional tests concerning uncertainties were performed using the methodology described in the PMF guide book 3.0 (Norris et al., 2008). The results (Table 2) showed that when trace metals having low concentrations and low uncertainties were calculated with both the Gianini (Gianini et al., 2012) and the Polissar (Polissar et al., 1998) methodologies, the outputs are not stable (scaled residuals are not within the range of -3 and +3 of the standard deviation and bootstrap results cannot be mapped for all the factors). However, when using the relative uncertainty fraction instead of the CV for these trace elements and in both methodologies, the results appear to be more consistent and stable. The simulation used with the Gianini methodology and the relative uncertainty fraction for trace elements was selected since using the Polissar methodologies would require the method detection limit

(MDL) obtained from blank laboratory filters. During this study, only field blank filters were available.

In order to test the stability of the base run, the same parameters used for this 9-factors solution were also employed by varying the number of factors from 8 to 14. Briefly, the results showed that with an 8-factors solution, the “oil combustion” and the “aged marine aerosols” sources were combined in the same factor (Supplement Fig. S4) whereas a 10-factors solution showed some species divided between two factors with one of the factor profile that cannot be clearly ascribed to a specific source. In addition, the bootstrap results for the 10-factors solution were not satisfactory, with a factor ascribed in only 33 % of the runs (Supplement Table S1). Furthermore, above 11 factors, a growing number of runs are not converging. Thus, introducing additional factor to the PMF analysis is lowering inaccurately the values of  $Q$  robust and  $Q$  true

Additional runs were performed in the trial and error selection process, including a simulation using the sugar alcohols separated and not combined as a unique species, a simulation using total OC instead of OC\*, and a simulation excluding the sugar alcohols. The results obtained showed that an 8-factors solution with the exclusion of the

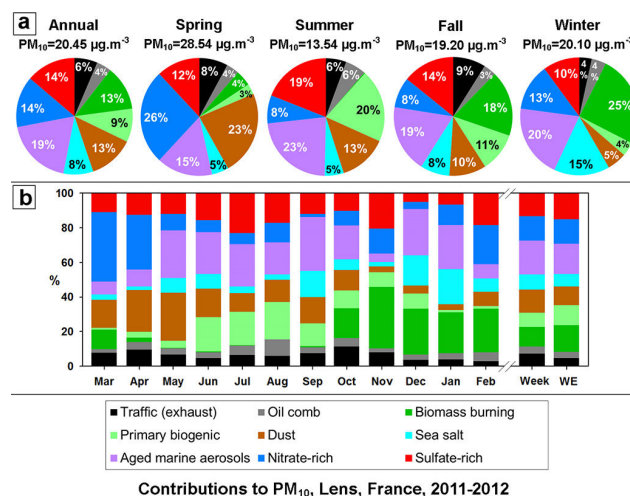
sugar alcohols tracers (polyols\*) allows the identification of the same sources (Fig. S6, Supplement) as in the base run except for the biogenic emissions source, suggesting that these markers have no discriminant effect on the sources other than the primary biogenic emissions. The final choices of gathering polyols in a single component (polyols\*) and using OC\* instead of OC are discussed below.

Model performance for the base run showed determination coefficients ( $R^2$ ) between the modeled and experimental concentrations for PM<sub>10</sub>, OC, and EC of 0.97, 0.98, and 0.96 (Table 3), respectively. Most of the other chemical species are also well reconstructed, except for some trace elements like Zn, V, Sb, Ni, Mo, and Ba. It is most probably due to the fact that PMF is not always able to accurately model species having low concentrations and high uncertainties. These results are within the range of those presented in many PMF studies, with for example, values of 0.71 reported for a study in Spain (Cusack et al., 2013) and of 0.96 for a study in Germany (Beuck et al., 2011) for PM mass reconstruction. Scaled residuals between  $-3$  and  $+3$  are obtained for all of the major components, and the value of  $Q$  robust is strictly identical to the value of  $Q$  true, all of these showing that no specific event is affecting the results and that the base run can be regarded as stable. In addition, 100 bootstrap runs were systematically performed for every tested configuration (Table S1, Supplement); the results, with the lowest correlation between bootstrap solutions and “true solution” being 0.6, showed that all 9 factors are well mapped in the base run.

Comparison of the results stability for the other simulations demonstrated that when total OC is used instead of OC\*, the stability of the solution is very comparable in terms of bootstrap results to that of OC\*. For this purpose, OC\* will be used instead of total OC in order to avoid double counting of some of the carbon mass. For the simulation with separated sugar alcohols markers, the results of the stability in term of bootstraps were slightly less satisfactory with  $Q$  robust and  $Q$  true of 2155.6 and 2156.3, respectively, while the amount of residuals samples and species exceeding the range of  $-3$  to  $+3$  were higher compared to the base run. In addition, bootstrap results were also worse, with values as low as 63 % of the runs for some factors. Therefore, the 9-factors solution with sugar alcohols combined was chosen and these results are presented and discussed in the following sections.

### 3.3 Contributions of the factors to total PM<sub>10</sub> levels

The identified sources are fresh sea salt, primary biogenic emissions, mineral dust, biomass burning, oil combustion and traffic emissions, complemented by two secondary aerosols fractions characterized respectively by high sulfate and nitrate contents as well as a factor that could mix aged sea salt and maritime transport emissions (aged marine). These sources were identified based on their overall chemical profiles and loading with specific species (highlighted in Table 4) defined as tracers. Most of these source profiles and



**Fig. 4.** Contributions of the identified sources in % to total PM<sub>10</sub> mass concentration for the full year and according to the seasons (a) and on a monthly basis along with weekdays-to-weekends variations (b).

tracer species are well documented in the literature and will be discussed in detail in the next sections. However, it should be noted that since the PMF model results are based on internal correlations among species or markers that have similar time series, it is somewhat difficult to distinguish between two sources that do not vary independently (Paatero et al., 2002). Moreover, and since measurement are on 24 h basis every third day, some variability (like the diurnal variation of some sources, or the weekends, when measurement occurred for Saturday or Sunday only) are not captured and processes could not be identified. Thus, this sampling methodology has its limitations in terms of sources identification. It is therefore likely that some primary and secondary sources are not separated.

The contribution of these sources to total PM<sub>10</sub> mass concentration is presented in Fig. 4. on a yearly basis and averaged for each season, with winter (December–February), summer (June–August), spring (March–May) and fall (September–November) including 30, 28, 30, and 28 samples, respectively. On a yearly basis, the major PM<sub>10</sub> contributors at Lens appear to be secondary aerosols and the aged marine fraction. They account respectively for 28 % (5.6 µg m<sup>-3</sup>) and 19 % (3.8 µg m<sup>-3</sup>) of the total PM<sub>10</sub> mass. The second series of sources are the mineral dusts (13 %, 2.6 µg m<sup>-3</sup>), the biomass burning (13 %, 2.6 µg m<sup>-3</sup>), the primary biogenic emissions (9 %; 1.8 µg m<sup>-3</sup>) and sea salts (8 %; 1.6 µg m<sup>-3</sup>). Primary traffic and heavy oil combustion emissions only account for 6 % (1.2 µg m<sup>-3</sup>) and 4 % (0.8 µg m<sup>-3</sup>) of the total PM<sub>10</sub> mass on a yearly average, respectively.

However, there are large changes in the importance of these sources according to the seasons. The contribution of primary biogenic emissions increases and accounts for 20 %

**Table 3.** Values of the coefficient of correlation ( $R^2$ ) between measured and modeled concentrations in the base run.

Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K	Mg	Ca	EC	OC
0.999	0.999	0.996	0.986	0.997	0.831	0.973	0.885	0.946	0.976
Polyols*	Levo	Ba	Cu	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Sr
0.967	0.988	0.436	0.717	0.433	0.785	0.810	0.916	0.624	0.756
V	Zn	Al	Fe	Ti	PM <sub>10</sub>				
0.952	0.609	0.908	0.928	0.859	0.968				

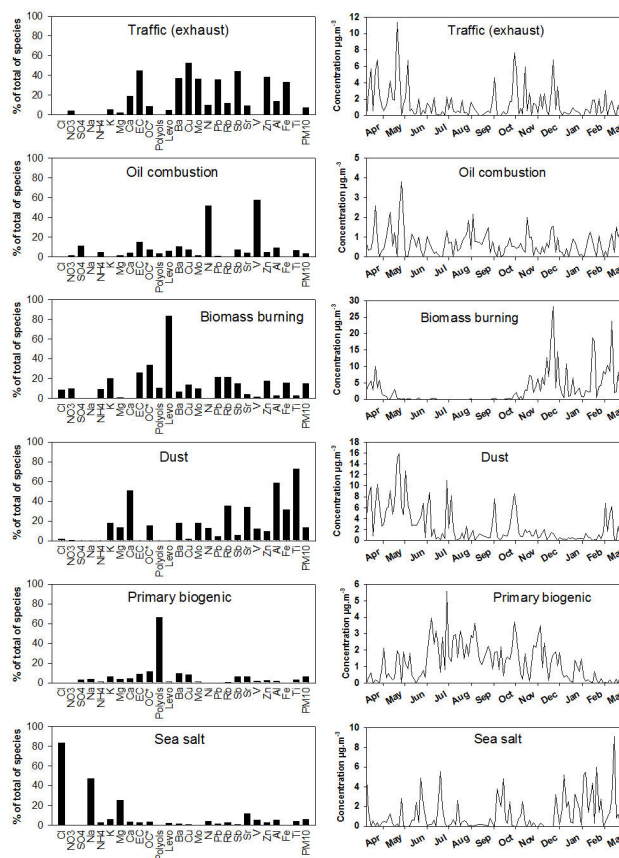
of the total PM<sub>10</sub> mass concentration, becoming an important source contributor during the summer season (Fig. 4). Among other sources, the contribution of the secondary nitrate factor decreases during summertime due to the thermal instability of ammonium nitrate whereas the contribution of the sulfate secondary factor increases. In addition, the contribution of the "aged marine" factor also increases in summer with a comparable pattern to that of sulfate (cf. Sect. 3.1).

In winter, the biomass burning source is the major contributor, accounting for 25 % of the total PM<sub>10</sub> mass concentration, related to the use of wood combustion for domestic heating (BASIC, 2012). The contribution of the fresh sea salt factor also increases in winter (15 %) whereas the contribution of mineral dust and primary biogenic emissions are largely decreasing (Fig. 4) due the limited biological activities and to the larger occurrence of rainy days, which are responsible for the efficient scavenging and trapping on the ground of the mineral dust. Indeed, during the winter season of 2011/2012, the cumulated precipitation in the region was above the normal levels (Meteo France, 2012).

In fall, biomass burning is still an important contributor whereas the contribution of the nitrate-rich factor decreases significantly with a comparable pattern to that of summer. During the spring season, major contributors are the nitrate-rich and the mineral dust factors, accounting together for more than 48 % of the total PM<sub>10</sub> mass concentration (Fig. 4a). Additional information on the monthly variability of the factors as well as the weekdays-to-weekends temporal variations is provided in Fig. 4b. Moreover, chemical profiles, temporal trends and PSCF outputs obtained for each individual factor are presented in Figs. 5, 6 and 7.

### 3.3.1 Secondary aerosol factors

The two secondary aerosol factors that are major contributors to total PM<sub>10</sub> mass concentrations are characterized mostly by the presence of ammonium, sulfate, and nitrate (Table 4). They are split into the nitrate-rich and the sulfate-rich factors (Fig. 6). In addition, many other components associated with anthropogenic emissions (like Mo, Ni, Pb, V, and Zn) were observed in the source profiles of these factors, potentially highlighting links with industrial sources on a regional scale. These markers were identified in the literature as mark-

**Fig. 5.** Source profiles (left panels) and temporal evolutions (right panels) of contributions of primary factors.

ers from industrial smelters (Amato et al., 2009; Moreno et al., 2011; Richard et al., 2011). However, their contributions in the source profiles in Lens do not exceed 20 % of the respective mass of each element.

Sulfate, nitrate, and ammonium are commonly identified as markers of secondary aerosols in many source apportionment studies performed over Europe. According to the review conducted by Viana et al. (2008) for 28 source apportionment studies in Europe, 32 % of the results identified each of these markers (sulfate, nitrate, and ammonium) as a source signature of a secondary aerosol component, related to regional background and long-range transport. Their

**Table 4.** Average yearly contributions of the identified sources in % of the measured PM<sub>10</sub> mass.

	Traffic	Aged marine	Biogenic emissions	Biomass burning	Mineral dust	Nitrate rich	Sulfate rich	Oil combustion	Fresh sea salt
Cl <sup>−</sup>	0.0	0.0	0.0	8.9	1.7	2.0	3.8	0.0	83.7
NO <sub>3</sub> <sup>−</sup>	4.3	13.2	0.0	10.0	0.7	70.2	0.0	1.6	0.0
SO <sub>4</sub> <sup>2−</sup>	0.0	21.6	2.9	0.0	0.0	10.4	54.2	10.9	0.0
Na	0.0	48.3	3.7	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0	47.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.0	0.0	0.9	9.4	0.0	55.1	27.4	4.5	2.7
K	5.4	23.6	6.6	20.4	17.5	0.9	19.7	0.0	5.9
Mg	2.1	53.2	3.8	0.9	13.2	0.3	0.0	1.5	25.2
Ca	19.2	9.9	4.4	0.0	50.3	7.9	0.8	3.9	3.6
EC	44.6	2.1	9.1	26.2	0.0	0.0	0.0	15.1	2.9
OC*	8.3	0.0	11.3	33.5	15.1	4.1	17.0	7.5	3.2
Polyols*	0.0	7.8	66.2	10.5	0.0	11.3	0.9	3.3	0.0
Levo	4.9	2.3	0.9	83.5	0.0	0.0	0.1	6.1	2.2
Ba	37.3	5.2	9.7	6.4	17.7	11.7	0.0	10.4	1.6
Cu	52.4	5.4	8.3	14.0	1.7	5.5	4.4	7.4	0.9
Mo	36.3	4.9	1.2	10.0	17.8	21.3	7.4	1.2	0.0
Ni	9.6	7.3	0.0	0.1	12.5	11.6	2.9	51.8	4.3
Pb	36.0	2.9	0.0	21.7	4.2	10.4	22.6	1.1	1.2
Rb	12.2	2.6	0.4	21.6	35.1	4.0	21.8	0.0	2.5
Sb	43.8	4.2	6.5	15.3	5.4	11.2	6.0	7.0	0.7
Sr	9.2	26.8	6.1	4.0	34.1	3.9	0.0	4.3	11.6
V	0.0	8.2	2.0	1.2	12.2	9.0	4.7	57.4	5.3
Zn	38.1	0.0	2.4	17.7	9.2	9.1	16.2	4.4	3.0
Al	13.9	0.0	2.0	3.1	58.5	8.2	0.0	9.0	5.3
Fe	33.5	5.8	0.0	15.5	31.3	11.7	2.3	0.0	0.0
Ti	0.0	2.5	2.9	3.1	72.6	0.0	8.2	6.9	3.9
PM <sub>10</sub>	7.1	13.2	6.1	14.8	13.5	20.4	15.7	3.5	5.7

contributions vary from a low 12 % of the total PM<sub>10</sub> mass in Cork (Ireland) to 46 % of the total PM<sub>10</sub> in Milan (Italy) (Viana et al., 2008 and references therein). The sum of the contribution of these two secondary aerosol factors (28 % on a yearly average in Lens) is similar to the ones previously reported for various urban sites in Europe (Beuck et al., 2011; Belis et al., 2013).

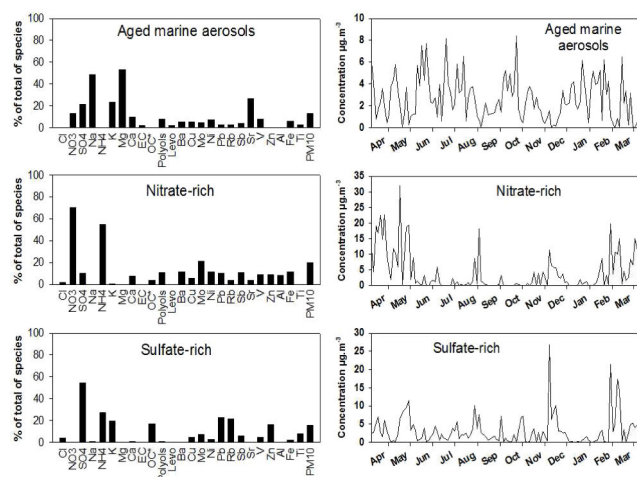
Temporal variations of these factors (Fig. 6) indicate common evolutions during the fall and winter seasons, arising from the large-scale distribution of the sources and processes leading to these factors, while higher spring contributions and lower summer contributions of ammonium nitrate might partly be related to meteorological conditions and to the semivolatile character of this compound, as discussed above. Indeed, during summer, a part of ammonium nitrate is suspected to volatilize due to higher surface air temperature. This sampling artifact could also slightly affect the contribution of this factor during summer. Besides, artifacts related to PM<sub>10</sub> measurements should not be very significant due to the fact that the coefficient of determination  $R^2$  between measured PM<sub>10</sub> and reconstructed PM<sub>10</sub> is 0.97 and 0.90, respectively, during summer. Mid-distance transport from the N-NE sectors is well highlighted by PSCF analysis (Fig. 7) for these two secondary factors, notably because NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> emissions are intense in the Benelux (midwestern Europe) area (Pay et al., 2012).

### 3.4 Mineral dust factor

The mineral dust factor (Table 4 and Fig. 5) is identified by the presence of Ca (50 % of the Ca mass), Al (58 % of the Al mass), Fe (31 % of the Fe mass), and Ti (72 % of the Ti mass). The high shares of Ca, Al, Fe, Ti and also of Sr are clear markers of such a source (Querol et al., 2002; Lucarelli et al., 2004; Almeida et al., 2005; Dall'Osto et al., 2013). The important share of Rb (35 % of the total Rb mass) is also an indication of mineral particles injected into the atmosphere from eroded soils and rocks (Moreno et al., 2010). It is noteworthy that this factor also includes a significant fraction of OC (15 % on a yearly average of OC by mass), an indication of mixing of dust and organic matter during aging or by entrainment of organic materials from the soils (Kuhn, 2007).

The reported yearly average concentration of the mineral dust factor for Lens ( $2.6 \mu\text{g m}^{-3}$ ) is in excellent agreement with the reported value of  $2 \mu\text{g m}^{-3}$  for the regional mineral contribution to total PM<sub>10</sub> mass concentrations in most of northern and central Europe (Querol et al., 2004). In terms of relative contribution, the 13 % share of PM<sub>10</sub> reported at Lens is in agreement with the reported values in Italy (16 %, (Mossetti et al., 2005), Ireland (7–16 %, (Yin et al., 2005) and Denmark (10 %, Andersen et al., 2007).

Time series of this source (Fig. 5) showed important contributions during the spring season, in agreement with the seasonal evolution of the measured concentrations for Ca and the total metals. However, PSCF analysis shows a very similar trend for this dust factor and for primary traffic emissions, suggesting a major influence of road transport for particles



**Fig. 6.** Source profiles (left panels) and temporal evolutions (right panels) of contributions of secondary factors.

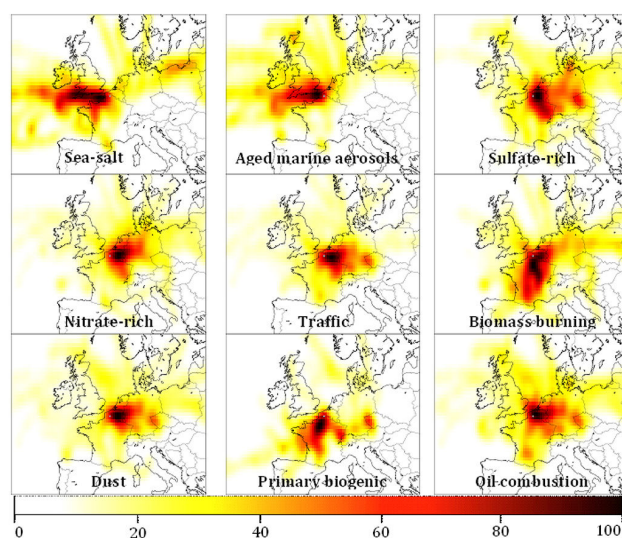
resuspension. This latter hypothesis seems to be further confirmed by the significant correlation coefficient ( $R = 0.76$ ) obtained for the daily concentrations of the mineral dust and traffic factors.

### 3.4.1 Primary biogenic emission factor

Primary biogenic emissions at Lens account for 9 % of the total PM<sub>10</sub> mass concentration on a yearly average (Fig. 4). During the last decades, the awareness of the important contribution of this source increased (Bauer et al., 2008), with studies proposing values for its contribution between 5 and 50 % of total PM (Jaenicke, 2005). To the best of our knowledge, no PMF study conducted in Europe has previously apportioned this source.

According to Table 4, this factor is characterized by the large amount of polyols and accounts for 66 % of their mass on average. These markers were identified in the literature as tracers of primary biogenic emissions originating from primary biological aerosol particles (Caseiro et al., 2007; Elbert et al., 2007; Jia et al., 2010; Yttri et al., 2011). Specifically, sorbitol was associated with plant debris (Yttri et al., 2007) whereas arabitol and mannitol were identified as markers for fungal spores (Bauer et al., 2008).

Temporal variation of this factor, as presented in Fig. 5, shows a clear seasonal variation with maximum concentrations observed during the summer season from June through September. The concentrations of these sugars tracers increase by a factor of 3 between winter and summer. Maximum concentrations of arabitol and mannitol were also previously observed during the summer season (Pashynska et al., 2002; Yttri et al., 2007; Bauer et al., 2008), in relation to higher biological activity because of intense solar radiation and higher surface temperatures, which result in an increase of fungal spores, fern spores, as well as pollen grains



**Fig. 7.** Normalized PSCF values (in %) for all the identified sources in Lens.

and plant fragments (Graham et al., 2003). Some fraction of secondary organic aerosols (SOA) could be included in the primary biogenic emissions source since separation between daytime and nighttime among the sources is not possible. Since SOA markers were not quantified and included in this PMF study, the separation between primary organic aerosols (POA) and SOA is also not possible. Weekdays-to-weekends variation showed higher contribution of the primary biogenic source during the weekend (12 % of total PM<sub>10</sub> mass;  $1.40 \mu\text{g m}^{-3}$ ) in comparison to a contribution of 8 % ( $1.18 \mu\text{g m}^{-3}$ ) during the week. The reason for these differences is currently unknown. In the PSCF analysis, hotspot pointing to the south (S–SO) and observed for the primary biogenic emission factor could be a calculation artifact, suggesting local emissions. Indeed, the weighing function cannot be fully optimized for each factor since long-distance hotspots associated with low  $n_{ij}$  values are easily down weighted by the weighing function, whereas cells relatively closed to the sampling site are still considered as statistically representative. Conceptually speaking, investigating potential mid-/long-distance transport can lead to ambiguous results for local emissions as the wind speed is notably not considered in this approach. However, such a result could also be consistent with the presence of large agricultural activities in the French Picardie region, south to the sampling site, as well as in the southern part of the Nord-Pas de Calais region of France.

### 3.4.2 Biomass burning factor

The biomass burning factor is non-ambiguously characterized by the presence of high shares of levoglucosan (84 % of the total levoglucosan mass on average), potassium (20 % of K mass), Rb (22 % of Rb mass), along with an OC/EC



ratio of 4.4, typically observed in wood burning emissions (Fine et al., 2001). Levoglucosan is a degradation product of cellulose burning and is used as a tracer of biomass burning emissions (Simoneit et al., 1999; Puxbaum et al., 2007). K is used in many source apportionment studies conducted in Europe as an indicator of biomass burning (Andersen et al., 2007; Rodríguez et al., 2004). Rb is a good indicator as well of biomass burning emissions (Godoy et al., 2005). It should be noted that the contribution of biomass burning might be underestimated here for the summer season (where open burning could take place), notably due to a possible reactivity of levoglucosan during this period of year (Hennigan et al., 2010).

The contribution of 13 % of the PM<sub>10</sub> for this factor observed in Lens is consistent with its average reported contribution of 12 % to total PM<sub>10</sub> mass concentrations for Europe (Belis et al., 2013). The biomass burning impact at Lens follows a classically well-marked seasonal variation with higher concentrations observed in the winter season when this share reaches 25 % of the PM<sub>10</sub> mass. Such high contributions were already observed in Europe: for example, biomass burning contributes in winter to 40 % of the OM mass (Favez et al., 2010) in Grenoble (France), 20 % of the total PM<sub>2.5</sub> in Paris, France (Favez et al., 2009), and 20 % of the total PM<sub>10</sub> mass in Salzburg, Austria (Caseiro et al., 2009). Indeed, large contributions (20–67 %) of this source during the cold season were reported in many source apportionment studies in Europe (Puxbaum et al., 2007; Herich et al., 2014). As mentioned above, the observed PSCF analysis hotspot pointing to the south (Fig. 7) could be a calculation artifact (Sect. 3.3.3). Nevertheless, biomass burning air masses originated from distant emissions such as the south and transported to the measurement area in Lens would not be surprising, especially from the densely populated Île-de-France region, where wood burning is found to be a major source during wintertime (Favez et al., 2009). Large emissions from the Nord-Pas de Calais region, and especially its southern rural part, are also expected.

### 3.4.3 Traffic exhaust emissions

The primary traffic emissions factor identified in Lens is a minor source, accounting, on an annual average, for only 6 % of the total PM<sub>10</sub> mass concentration. It is characterized by high fractions of EC (45 % of the EC mass), Cu (52 % of the Cu mass), Sb (44 % of the Sb mass) and an OC/EC ratio of 0.25. The high fraction of EC together with an OC/EC ratio lower than 0.7 are good indicators for exhaust traffic emissions (Amato et al., 2011; El-Haddad et al., 2009). Important fractions of Ba (37 % of the Ba mass), Mo (36 % of the Mo mass), Pb (36 % of the Pb mass), and Zn (38 % of the Zn mass) are also reported. Cu, Ba, Zn and Fe are indicators of vehicular brakes abrasion (Johansson et al., 2009) while the presence of Zn could be related to the mechanical abrasion of tires (Amato et al., 2011). In addition, the Cu/Sb ratio of

8.1 obtained from the source profile of this factor remains within the range of  $5.35 \pm 2.9$  reported in a road tunnel study in Switzerland that accounted for emission factors of the metals originating from traffic (Sternbeck et al., 2002). The important share of EC observed in the source profile of this factor and the remarkable correlation ( $R = 0.83$ ) between the source profile of this factor and EC are indications that direct traffic emissions are the controlling sources. However, the important shares of Fe, Sb, Cu, and Zn are also indicators of non-negligible contributions of non-exhaust primary traffic emissions originating from brakes and tires abrasion (Dall'Osto et al., 2013; Gianini et al., 2012). Weekdays-to-weekends variation (Fig. 4b) is logical with an increase in the use of vehicles for transportation during working days that accounts for an increase in road-transport emissions (Balasano et al., 2008; Waked et al., 2012).

The contribution of traffic emissions seems to be much lower in Lens than in other urban background sites such as Milan (27 % of PM<sub>10</sub>; Marczan et al., 2003) and Madrid, Spain (34 %; Querol et al., 2004) but comparable to the reported contribution of 4 % in Dublin, Ireland (Yin et al., 2005) and 8 % in northwest Germany (Beuck et al., 2011). The differences observed for the traffic contributions among these regions could be related to many reasons. First, it should be recalled that the sampling site is located away from major roads. However, when considering gaseous traffic emissions and their secondary processing into particulate matter, the road-transport sector (on a regional scale) may in the end account for a much more significant contribution to PM<sub>10</sub>. For instance, the major contribution of the nitrate-rich factor has to be partly related to NO<sub>x</sub> emissions originating from this sector, especially during the spring season when nitrates and dust markers were at their highest levels. Furthermore, vehicle emissions of volatile organics may also account for a significant fraction of secondary organic aerosols (Gentner et al., 2012; Bahreini et al., 2012). Traffic is usually considered as a local source. As PSCF is not well adapted to local emissions, a haze and uniform origin around the sampling site should be obtained from PSCF analysis. The shift of the PSCF hotspot to the N-NE sectors (Fig. 7), however, suggests a more regional traffic origin, where transport from surrounding areas could occur.

### 3.4.4 Heavy oil combustion factor

The high fractions of Ni (52 % of Ni mass) and V (57 % of V mass) in the source profile of this factor (Table 4), along with the significant share of sulfate (> 10 % of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mass in this factor), indicates its heavy oil combustion origin, which might be more specifically related to power generation, shipping or industrial emissions (Querol et al., 2009). The share of this source at Lens is low and accounts for 4 % of the total PM<sub>10</sub> mass. Conversely, other source apportionment studies in Europe (Barcelona in Spain and Florence in Italy) revealed a larger share for oil combustion in the range

of 8–37 % (Viana et al., 2008). For sites closer to the one investigated here, a PMF study recently conducted for various places in the Netherlands also indicates a very low contribution of residual oil combustion species (about 1 %) to PM<sub>10</sub> on average (Mooibroek et al., 2011).

In the literature, the presence of sulfate with V and Ni is proposed as markers for fuel oil/pet-coke combustion, petrochemical sources, or industrial emissions (Querol et al., 2002; Pandolfi et al., 2011; Alleman et al., 2010). In some studies, these markers are also associated with secondary aerosols sources (Viana et al., 2008 and references therein). Looking at the negligible contributions of sea salt markers (Cl<sup>−</sup>, Na and Mg) in this source profile, we can assume that this fuel oil combustion source is most probably related to land activities (power generation and industrial emissions) rather than shipping emissions. The major influence of industrial activities is moreover supported in our case by the value of the ratio of Ni/V (0.71), which is in line with the ratios of 0.96 and 0.75 previously reported for stainless steel and ceramic industries, respectively (Querol et al., 2007; Moreno et al., 2010), whereas shipping and power plant emissions generally display much lower ratios in the range of 0.2 to 0.4 (Viana et al., 2009). Indeed, the regional petro-chemistry industry mainly established on the seashore displays a Ni/V ratio of 0.4, according to Alleman et al. (2010). Due to prevailing industrial activities in the region, the stainless steel and ceramic production sectors are thus expected to account for a large part of this heavy oil combustion factor. The continental origin of this factor is finally supported by the PSCF analysis (Fig. 7).

### 3.4.5 Aged marine

This factor is mostly characterized by important shares of Na (48 % of Na mass), Mg (53 % of Mg mass) and Sr (27 % of Sr mass) along with a negligible share of Cl<sup>−</sup>, suggesting that it mainly consists of aged marine aerosols (Dall'Osto et al., 2013; Beuck et al., 2011). The important contribution of 19 % of the total PM<sub>10</sub> mass for this source during this study is in agreement with the value of 18 % reported in Barcelona (Dall'Osto et al., 2013) and higher than the value of 10 % reported in northwest Germany (Beuck et al., 2011). This last site is distanced by more than 250 km from the sea, consistent with a lower influence of sea salt markers.

The contribution of this source to total PM<sub>10</sub> mass showed the highest values (23 %) in the summer season. This variability was also observed for the sulfate-rich factor with a maximum contribution accounting for 19 % during summer. The comparable variation observed among the sulfate-rich and the aged marine aerosol factors along with an important share of sulfate (22 % of the sulfate mass) suggests that these marine aerosols acquire an anthropogenic signature as a result of the combustion of fuel in shipping emissions and/or petrochemical activities located on coastal areas. Indeed, the contribution of marine aerosols markers in this source pro-

file is 35 % whereas anthropogenic emissions account for the remaining 65 %. Furthermore, the PSCF analysis strongly points to potential associations with the Strait of Dover for this source (Fig. 7), presenting the highest density of ships in the world, and thus suggests an important share of shipping emissions as well as seashore petro-chemistry.

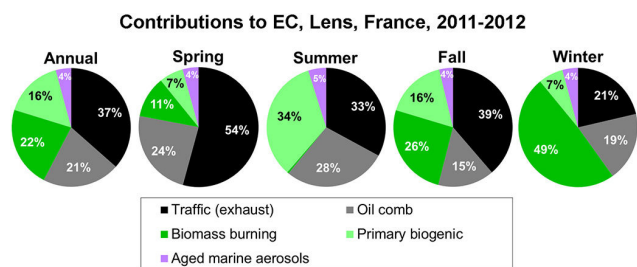
### 3.4.6 Fresh sea salt factor

The sea salt factor typically accounts for 8 % on a yearly average of the total PM<sub>10</sub> mass concentration. It is characterized by the presence of Na, Cl<sup>−</sup>, and Mg with 47, 84, and 25 % of the mass of each species accounted for in this factor, respectively. Minor contributions (less than 10 % of their total mass) of Ca, nitrate, Al, Ti, and K (Table 4) are observed, together with some share of Sr (12 % of Sr mass). These markers (Cl<sup>−</sup>, Na, and Mg) are clearly related to sea salt, sea spray and marine aerosols sources in the literature (Pio et al., 1996) with Mg mostly reported as a tracer in central and northern European sites (Belis et al., 2013). The presence of Sr in the source profile of the sea salt factor is not unusual due to the fact that this compound is present in the sea salt composition along with Ca (Viana et al., 2008). Both are present together in calcareous algae and foraminifera found in large numbers throughout the photic zone of the ocean.

The contribution of this factor in Lens (8 % of the PM<sub>10</sub>) is lower than the contribution of 35 % reported for an urban site in Ireland (Yin et al., 2005) and lower than the contribution of 15 % for an urban site in Barcelona (Spain) reported by Dall'Osto et al. (2013). It is in the same range as results from more continental sites, like the reported value of 9 % in northwest Germany (Beuck et al., 2011). Remarkably, the ratios of Ca/Na and Mg/Na of 0.04 and 0.09, respectively, obtained from the source profile of this factor are in total agreement with the ratios of 0.04 and 0.12 expected for sea salt, as reported in the literature (Millero, 1973; Seinfeld and Pandis, 2006), suggesting that the source profile obtained from this factor is rather free from mixing with other salt sources. In the same way, the contributions of OC and levoglucosan are very low, indicating a large decoupling of these sources despite their common maximum in winter. The marine origin of this factor is confirmed by PSCF analysis outputs (Fig. 7).

### 3.4.7 Focus on the carbonaceous fractions (EC and OC)

As commonly observed in urban environments (Zhang et al., 2007), organic aerosols globally dominate ambient particulate matter by mass in this study. A better knowledge of their main emission sources and transformation processes in the atmosphere is still needed for the elaboration of efficient PM reduction action plans (Fiore et al., 2012). Conversely, elemental carbon presents relatively low concentrations, but is gaining more and more attention due to its climatic relevance as well as its potential use as an indicator of PM health effect



**Fig. 8.** Contributions of the identified sources in % to total EC mass concentration for the year 2011–2012, spring, summer, fall and winter.

(US EPA, 2012). The present section focuses on these two carbonaceous fractions.

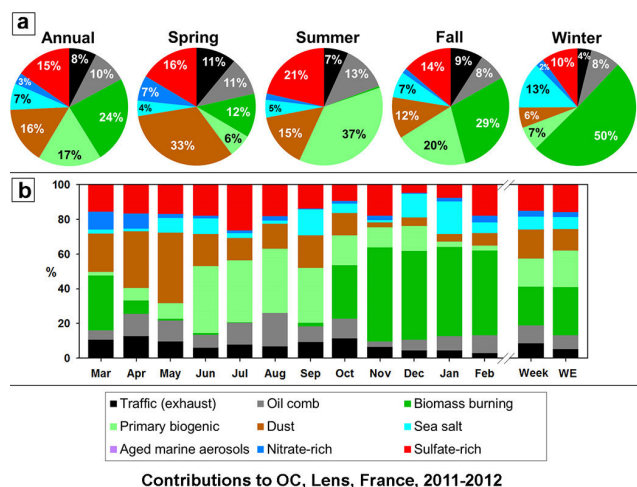
The different factor contributions of EC obtained from the PMF analysis are presented in Fig. 8. The road-transport sector represents the major source of EC with 37 % of its mass on an annual basis. EC also has important contributions from biomass burning and oil combustion sources, for 22 % and 21 % of its total mass, respectively. Such important contributions from these sources directly associated with combustions are well expected. The most unexpected feature is the contribution of 16 % on a yearly average of the primary biogenic factor to the EC mass, being as large as one third of the total EC load in summer. Such a behavior should be investigated further to understand if it is related to an actual atmospheric mixing process and/or to limitations in the PMF deconvolution method, and/or to EC-OC analysis artifacts. However, it should be recalled that total EC concentrations are rather low and that a limited occurrence of one or several of the latter hypotheses would easily lead to the result observed here.

The different contributions of OC sources retrieved from the PMF analysis are presented in Fig. 9. On an annual basis, major contributors of OC are biomass burning (24 % of OC mass) and primary biogenic emissions (17 % of OC mass). These results underline the large contribution of modern carbon (as opposed to fossil fuel combustion-derived carbon) within organic aerosols, which is in good agreement with previous studies (Yttri et al., 2011; Favez et al., 2007, 2010; Caseiro et al., 2009; Puxbaum et al., 2007). The sulfate-rich secondary factor appears to be the third contributor to total OC, illustrating similarities within the processes leading to the formation of ammonium sulfate and secondary organic aerosols (SOA), as previously observed (Lanz et al., 2007; Ulbrich et al., 2009). Indeed, a seasonal variation was observed for the sulfate-rich source with a maximum contribution during the summer season where photochemical reaction processes leading to SOA formation are increased due to intense solar radiation. However, associating a clear source of organics to the sulfate-rich factor is not possible and could be misleading due to the lack of sufficient geochemical information and to the fact that ammonium sulfate formation

is suspected to increase during summer. Indeed, as mentioned above and since the PMF results are based on internal correlations among species that have similar time series, it is somewhat difficult to distinguish between two sources that do not vary independently. Therefore, some primary and secondary sources are not well separated, especially for the organic aerosols fraction where a lot of secondary organic aerosols species are missing. These secondary organics of anthropogenic and biogenic origin could also condense on the mineral dust particles. Besides these three major OC contributors, it is noteworthy to mention that other sources (aged marine, traffic, oil combustion, and dust) together make up 41 % of the total OC load, notably highlighting the non-negligible emissions of primary organic matter from anthropogenic activities. Emissions from fungal spores could also account for one third of this fraction. Indeed, using an arabinol/OC ratio for fungal spores of 0.092 (Bauer et al., 2008), the contribution of fungal spores to total OC would be 6 %. The processes involved could be numerous, including direct emissions, mixing during transport, and coprocessing during ageing or thermal condensation in the particulate phase. Such a diversity of OC sources is usually derived from receptor models applied to filter-based off-line data sets and contrasts with results obtained from similar models applied to aerosol mass spectrometer (AMS) data sets (Ulbrich et al., 2009; Lanz et al., 2010). Moreover, PMF analyses conducted on filter-based data sets do usually not lead to the identification of a single factor mainly made of SOA, while PMF analyses applied to organic mass spectra indicate a predominance of oxygenated organic aerosols (OOA) commonly considered as SOA (Zhang et al., 2007; Ulbrich et al., 2009; Lanz et al., 2010). These discrepancies are mostly due to the fact that AMS studies focuses on submicron aerosols whereas filter-based receptor models generally investigate larger size fractions. In the present study, the investigation of PM<sub>10</sub> allows the evidencing of the significant influences of primary biogenic emissions and mineral dust particles (that could both reasonably be mainly attributed to coarse particles) on the total burden of organic matter within the main regulated PM size fraction in Europe.

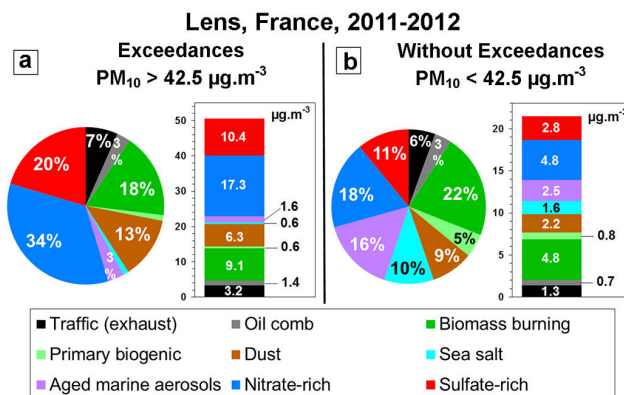
Furthermore, filter-based receptor modeling as performed here relies on a large diversity of organic and inorganic compounds while AMS studies are based on a very detailed description of the organic fraction only. Specifically, the use of trace metal elements helps differentiate between various fossil fuel combustion sources (in our case road transport, maritime transport and terrestrial heavy oil combustion), which is not straightforward when applying PMF to organic mass spectra. This diversity of tracers in filter-based methods might also help differentiate between SOA formed through a chain of successive (photo-chemical) oxidation processes and oxygenated primary organic aerosols (OPOA), which undergo gas-particle partitioning as a function of their volatility (Robinson et al., 2007).





**Fig. 9.** Contributions of the identified sources in % to total OC mass concentration for the year 2011–2012, spring, summer, fall and winter.

Indeed, biomass burning emissions, which contain high amounts of such OPOA (Grieshop et al., 2009), are commonly found in larger proportions when derived from filter-based source apportionment studies compared to PMF analyses applied to AMS organic data sets (e.g., Favez et al., 2010). In the present study, elevated contributions of biomass burning are obtained during the residential heating period (respectively 28 % and 49 % for the fall and winter seasons). Conversely, low contributions of the secondary nitrate-rich factor to total OC are obtained during this period (4 % on a yearly average), whereas high nitrate concentrations have been measured on our filter samples and AMS studies generally report a good correlation between nitrate and semivolatile OOA (Lanz et al., 2007; Ulbrich et al., 2009). It might be hypothesized that this semivolatile organic fraction derived from biomass burning emissions could be directly related to the wood burning factor when using data sets containing a high diversity of tracers while it is mixed with other SV-OA when using organic mass spectra only. This hypothesis seems to be confirmed by recent combinations of organic mass spectra with other compounds. For instance, SV-OOA has recently been strongly related to biomass burning during wintertime when combining AMS data sets to PTR-MS data sets (Crippa et al., 2013). It then appears that PMF analyses conducted on a large variety of tracers could allow a better quantification of the prevalent contribution of biomass burning emissions on organic matter during the cold season by differentiating OPOA originating from biomass burning from other SV-OOA related to the secondary nitrate-rich factor, despite both of them partly following the same kind of gas-particle partitioning mechanisms. This is of prime interest when considering source apportionment studies within the framework of the elaboration of PM reduction action plans.



**Fig. 10.** Contributions of sources during exceedances (a) and for annual average (March 2011 to March 2012) without such exceedances (b) in Lens in 2011–2012.

Nevertheless, it should also be kept in mind that, on a yearly basis, SOA may represent a major fraction of the total organic matter in Lens even if no unique SOA factor has been identified. The use of specific secondary organic tracers, such as n-heptacosanoic acid and n-octacosanoic acid, could help better clarify the abundance of this fraction in ambient air when applying PMF analysis on off-line data sets (Wang et al., 2012).

### 3.4.8 Major sources for the highest PM<sub>10</sub> daily concentrations

This section focuses on the major sources responsible for the most severe pollution events during the period of study. Due to the low number ( $n = 5$ ) of 50 µg m<sup>-3</sup> daily threshold exceedances, preventing sound statistics, and considering an uncertainty of 15 % on the measurement of the PM<sub>10</sub> mass, a limit of 42.5 µg m<sup>-3</sup> has been artificially set to allow isolating the highest PM<sub>10</sub> concentrations samples. In the following, the term “exceedances” refers to this limit and concerns 11 days: 15 March 2011, 21 March 2011, 27 March 2011, 17 April 2011, 23 April 2011, 26 April 2011, 03 August 2011, 07 November 2011, 22 November 2011, 30 January 2012, 11 February 2012. The exceedance day of 03 August 2011 is considered an exception and therefore excluded from the average because it is the only day during the summer season. As typically observed in the region, exceedance days are a paramount consideration during the cold period. Comparison of the PM<sub>10</sub> mass balance during these exceedance days and the average mass balance calculated from November to April for the other days shows that the global chemical mass of PM<sub>10</sub> in Lens during exceedances is mainly characterized by a larger fraction of nitrate (representing 31 % of PM<sub>10</sub> mass vs. 25 % for the cold season average), organic matter (relatively stable around 27 % during and out of exceedances) and to a lesser extent by higher fractions of ammonium and sulfate. The changes

in contributions of sources between exceedance days and the cold season average are further investigated with the results of the PMF analysis. During exceedance days, biomass burning emissions contribute up to 18 % of PM<sub>10</sub> compared to 25 % for cold season average, and the secondary nitrate-rich and sulfate-rich factors together comprise 54 % of PM<sub>10</sub> mass (34 % for nitrate-rich and 20 % for sulfate-rich) compared to 29 % on annual average.

These results illustrate the influence of photo-chemical processes on occurrences of higher PM<sub>10</sub> concentrations. Indeed, nitrate, sulfate and ammonium could reasonably be considered as mainly originating from secondary mechanisms and the chemical composition of PM<sub>10</sub> during exceedance days also characterized by a higher OC/EC ratio ( $\approx 5$  during exceedance days compared to  $\approx 3$  during non-exceedance days), which can be partly related to SOA formation.

Such photo-chemical processes are favored by high pressure systems, corresponding in this region of Europe to air masses arriving from the continental sector. This could be evidenced by the investigation of metal-enrichment factors. Indeed, the enrichment factors in aerosol particles, relative to the average composition of the upper continental crust (EF<sub>crust</sub>), are frequently used to decipher between natural and anthropogenic origins of metals in the atmosphere (Gao et al., 2002; Lim et al., 2010; Alleman et al., 2010). The crustal EF in PM<sub>10</sub> is defined as  $EF_{crust} = (E_{atm}/R_{atm})/(E_{crust}/R_{crust})$ , where  $E$  and  $R$  are the concentrations of the element of concern and the reference element, respectively, for aerosols (atm) and crustal material (crust). Here, Ti was used as the reference element based on the average chemical composition of the upper continental crust, as given by McLennan (McLennan, 2001). Metals with EF<sub>crust</sub> values close to unity are predominantly associated with crustal sources, while elements with high EF<sub>crust</sub> ( $> 10$ ) are essentially from anthropogenic origins. On average, V, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo and Sb are clearly mainly from human activities with EF<sub>crust</sub> above 10 and up to 5000. It is worthy to separately consider PM<sub>10</sub> samples collected during exceedance and non-exceedance days. Indeed, as expected, most of the elements display higher EF<sub>crust</sub> values with high PM<sub>10</sub> concentrations except for Na, Mg and to a lesser extent Sr. These tracers of marine sources with higher enrichment during low PM<sub>10</sub> content days indicate that exceedance is generally associated with continental air masses while oceanic air masses are much cleaner. However, it cannot be concluded from the present study whether highest daily concentrations are always mainly related to long-range transport. The impact of during daily threshold exceedances would require the use of advanced Chemical-Transport Model (CTM).

## 4 Conclusions

In this work, chemical composition, concentrations and potential emissions sources of PM<sub>10</sub> at a northwestern Europe regional urban background site was investigated based on filter samples collected from March 2011 through March 2012. As previously observed in this area, PM<sub>10</sub> levels are dominated by OM, nitrates and sulfates in all seasons.

The identification of PM<sub>10</sub> potential emissions sources performed by PMF highlighted the importance of biogenic emission sources, which should not be neglected in source apportionment studies. Furthermore, tests of the different methodologies for the calculation of uncertainties in the PMF model show that the choice of the methodology is very important and could largely affect the results obtained. The calculation of uncertainties should also be improved in the PMF studies since no specific methodology in the PMF is yet available. After numerous tests performed, nine sources were identified (secondary nitrate, secondary sulfate, aged marine aerosols, fresh sea salts, mineral dust, primary biogenic emissions, biomass burning, oil combustion and traffic emissions). Secondary nitrate-rich and sulfate-rich factors together were found to be dominant sources with a contribution of 28 % followed by aged marine aerosols (19 %), biomass burning and mineral dust (13 %). Less important contributions were estimated for fresh sea salt (8 %) and primary biogenic emissions (9 %), while primary traffic emissions (6 %) and heavy oil combustion (4 %) were defined as the minor source contributors. Secondary nitrate increased during the spring season due to its semivolatile character as well as more intensive agricultural activities and road-transport emissions during this period of the year. Mineral dust (notably characterized by Ca, Fe, Al and Ti) exhibited a similar temporal variation, probably due to meteorological conditions favoring resuspension from soils and roads. Among other identified sources, biomass burning emissions increased in winter due to a large use of wood burning for household heating, while primary biogenic emissions increased in summer due to a higher biological activity. The sea salt source characterized by the presence of Cl, Na and Mg also showed a seasonal variation with maximum concentrations in the winter season. Similarly to the sulfate-rich source, aged marine aerosols, illustrated by important amounts of Na, Mg and Sr, showed a significant seasonal variation with the highest contribution recorded during summer due to enhanced photo-chemistry.

To our knowledge and according to the review of Belis et al. (2013), the present study is the first PM<sub>10</sub> source apportionment study combining inorganic and organic species in France. Furthermore, the significant contributions of biogenic emissions have also been highlighted for the first time in such a PMF analysis. However, future research is necessary in order to identify additional potential sources and to improve accuracy in the categorization of factors to specific sources, including the aged marine aerosol source. These improvements should focus on the addition of organic

tracer compounds such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), hopanes and steranes, which are markers for many anthropogenic sources, and would therefore help in the elaboration of additional human source factors. In addition, the quantification and the identification of biogenic secondary organic aerosols (SOA), such as oxidations products of isoprene,  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -caryophyllene, would also help in the apportionment of the secondary biogenic emissions sources. In addition, the need for measurements on a 12 h or 4 h basis along with sampling for the whole weekend period (Saturday and Sunday for each week) would be also helpful for source and processes identification. The problem of rotational ambiguity preventing the PMF to sometimes separate two sources that do not vary independently could be reduced after these improvements are made.

**Supplementary material related to this article is available online at <http://www.atmos-chem-phys.net/14/3325/2014/acp-14-3325-2014-supplement.pdf>.**

**Acknowledgements.** This work was mainly funded by the French Ministry of Environment (“Bureau de l’Air du Ministère de l’Ecologie, du Développement durable, et de l’Energie”) within the framework of the CARA program, lead by the national reference laboratory for air quality monitoring (LCSQA). The authors also acknowledge the excellent work of various technicians of ATMO NPdC and INERIS for filter preparation and sampling, as well as of numerous members of the research laboratories at INERIS, Mines Douai, LGGE and LCME, providing analysis of the chemical compositions of PM<sub>10</sub> filters collected in Lens during this study.

Edited by: A. S. H. Prevot



The publication of this article is financed by CNRS-INSU.

## References

- Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., and Galloo, J.-C.: PM<sub>10</sub> metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, *Atmos. Res.*, 96, 612–625, doi:10.1016/j.atmosres.2010.02.008, 2010.
- Almeida, S. M., Pio, C. A., Freitas, M. C., Reis, M. A., and Trancoso, M. A.: Source apportionment of fine and coarse particulate matter in a sub-urban area at the Western European Coast, *Atmos. Environ.*, 39, 3127–3138, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.048, 2005.
- Amato, F., Pandolfi, M., Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., and Moreno, T.: Spatial and chemical patterns of PM<sub>10</sub> in road dust deposited in urban environment, *Atmos. Environ.*, 43, 1650–1659, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.12.009, 2009.
- Amato, F., Viana, M., Richard, A., Furger, M., Prévôt, A. S. H., Nava, S., Lucarelli, F., Bukowiecki, N., Alastuey, A., Reche, C., Moreno, T., Pandolfi, M., Pey, J., and Querol, X.: Size and time-resolved roadside enrichment of atmospheric particulate pollutants, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 2917–2931, doi:10.5194/acp-11-2917-2011, 2011.
- Andersen, Z. J., Wahlin, P., Raaschou-Nielsen, O., Scheike, T., and Loft, S.: Ambient particle source apportionment and daily hospital admissions among children and elderly in Copenhagen, *J. Expo. Sci. Env. Epid.*, 17, 625–636, 2007.
- Anttila, P., Paatero, P., Tapper, U., and Järvinen, O.: Source identification of bulk wet deposition in Finland by positive matrix factorization, *Atmos. Environ.*, 29, 1705–1718, doi:10.1016/1352-2310(94)00367-T, 1995.
- Ashbaugh, L. L., Malm, W. C., and Sadeh, W. Z.: A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand Canyon National Park, *Atmos. Environ.*, 19, 1263–1270, doi:10.1016/0004-6981(85)90256-2, 1985.
- Atmo report: Campagne d’évolution de la qualité de l’air à Lens du 04/04 au 05/06/2008 et du 05/01 au 03/02/2009 par la station mobile, Atmo Nord-Pas de Calais, surveillance de la qualité de l’air, <http://www.atmo-npdc.fr> (last access: December, 2013), 36 pp., 2009.
- Bahreini, R., Middlebrook, A. M., De Gouw, J. A., Warneke, C., Trainer, M., Brock, C. A., Stark, H., Brown, S. S., Dube, W. P., Gilman, J. B., Hall, K., Holloway, J. S., Kuster, W. C., Perring, A. E., Prevot, A. S. H., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Sztat, S., Wagner, N. L., Weber, R. J., Zotter, P., and Parrish, D. D.: Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L06805, doi:10.1029/2011GL050718, 2012.
- Baldasano, J. M., Güereca, L. P., López, E., Gassó, S., and Jimenez-Guerrero, P.: Development of a high-resolution (1 km × 1 km, 1 h) emission model for Spain: The High-Effective Resolution Modelling Emission System (HERMES), *Atmos. Environ.*, 42, 7215–7233, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.026, 2008.
- BASIC, 2012, Etude du chauffage dans la région Nord-Pas de Calais, Bureau BASIC pour le compte de la DREAL Nord-Pas de Calais, 64 pp., April, 2012.
- Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., and Puxbaum, H.: Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores, *Atmos. Environ.*, 42, 588–593, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.013, 2008.
- Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R., and Hopke, P. K.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, *Atmos. Environ.*, 69, 94–108, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.009, 2013.
- Bergström, R., Denier van der Gon, H. A. C., Prévôt, A. S. H., Yttri, K. E., and Simpson, D.: Modelling of organic aerosols over Europe (2002–2007) using a volatility basis set (VBS) framework: application of different assumptions regarding the formation of secondary organic aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 8499–8527, doi:10.5194/acp-12-8499-2012, 2012.
- Beuck, H., Quass, U., Klemm, O., and Kuhlbusch, T. A. J.: Assessment of sea salt and mineral dust contributions to PM<sub>10</sub> in NW Germany using tracer models and posi-

- tive matrix factorization, *Atmos. Environ.*, 45, 5813–5821, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.010, 2011.
- Birch, M. E. and Cary, R. A.: Elemental Carbon-Based Method for Monitoring Occupational Exposures to Particulate Diesel Exhaust, *Aerosol Sci. Tech.*, 25, 221–241, doi:10.1080/02786829608965393, 1996.
- Bond, T. C., Streets, D. G., Yarber, K. F., Nelson, S. M., Woo, J.-H., and Klimont, Z.: A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *J. Geophys. Res.*, 109, D14203, doi:10.1029/2003JD003697, 2004.
- Bressi, M.: Les aérosols fin en Ile de France : chime, sources et origines géographiques, PhD thesis, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, Gif Sur Yvette, France, 2012.
- Caseiro, A., Marr, I. L., Claeys, M., Kasper-Giebl, A., Puxbaum, H., and Pio, C. A.: Determination of saccharides in atmospheric aerosol using anion-exchange high-performance liquid chromatography and pulsed-amperometric detection, *J. Chromatogr. A*, 1171, 37–45, doi:10.1016/j.chroma.2007.09.038, 2007.
- Caseiro, A., Bauer, H., Schmidl, C., Pio, C. A., and Puxbaum, H.: Wood burning impact on PM<sub>10</sub> in three Austrian regions, *Atmos. Environ.*, 43, 2186–2195, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.01.012, 2009.
- Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., and Putaud, J.-P.: Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 79–89, doi:10.5194/amt-3-79-2010, 2010.
- Chow, J. C., Watson, J. G., Lowenthal, D. H., Solomon, P. A., Magliano, K. L., Ziman, S. D., and Willard Richards, L.: PM<sub>10</sub> source apportionment in California's San Joaquin valley, *Atmos. Environ. A-Gen.*, 26, 3335–3354, doi:10.1016/0960-1686(92)90350-T, 1992.
- Crippa, M., Canonaco, F., Slowik, J. G., El Haddad, I., DeCarlo, P. F., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Abidi, E., Poulain, L., Wiedensohler, A., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Primary and secondary organic aerosol origin by combined gas-particle phase source apportionment, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 8411–8426, doi:10.5194/acp-13-8411-2013, 2013.
- Cusack, M., Pérez, N., Pey, J., Alastuey, A., and Querol, X.: Source apportionment of fine PM and sub-micron particle number concentrations at a regional background site in the western Mediterranean: a 2.5 year study, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 5173–5187, doi:10.5194/acp-13-5173-2013, 2013.
- Dall'Osto, M., Harrison, R. M., Coe, H., Williams, P. I., and Allan, J. D.: Real time chemical characterization of local and regional nitrate aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3709–3720, doi:10.5194/acp-9-3709-2009, 2009.
- Dall'Osto, M., Querol, X., Amato, F., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., and Chiari, M.: Hourly elemental concentrations in PM<sub>2.5</sub> aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS – diurnal variations and PMF receptor modelling, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4375–4392, doi:10.5194/acp-13-4375-2013, 2013.
- Draxler, R. R. and Heiss, G. D.: Description of the HYSPLIT\_4 Modeling System, NOAA Technical Memorandum ERL ARL-224, Air Resources Laboratory, Silver Spring, Maryland, December, 1997.
- El Haddad, I., Marchand, N., Dron, J., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Wortham, H., Jaffrezou, J. L., Baduel, C., Voisin, D., Besombes, J. L., and Gille, G.: Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, *Atmos. Environ.*, 43, 6190–6198, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001, 2009.
- Elbert, W., Taylor, P. E., Andreae, M. O., and Pöschl, U.: Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4569–4588, doi:10.5194/acp-7-4569-2007, 2007.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM<sub>2.5</sub> during the winter season in Paris, France, *Atmos. Environ.*, 43, 3640–3644, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, 2009.
- Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezou, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., and D'Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5295–5314, doi:10.5194/acp-10-5295-2010, 2010.
- Fine, P. M., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Chemical Characterization of Fine Particle Emissions from Fireplace Combustion of Woods Grown in the Northeastern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2665–2675, doi:10.1021/es001466k, 2001.
- Fiore, A. M., Naik, V., Spracklen, D. V., Steiner, A., Unger, N., Prather, M., Bergmann, D., Cameron-Smith, P. J., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsoren, S., Eyring, V., Folberth, G. A., Ginoux, P., Horowitz, L. W., Josse, B., Lamarque, J.-F., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., O'Connor, F. M., Righi, M., Rumbold, S. T., Shindell, D. T., Skeie, R. B., Sudo, K., Szopa, S., Takemura, T., and Zeng, G.: Global air quality and climate, *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6663–6683, doi:10.1039/c2cs35095e, 2012.
- Gao, Y., Nelson, E., Field, M., Ding, Q., Li, H., Sherrell, R., Gigliotti, C., Van Ry, D., Glenn, T., and Eisenreich, S.: Characterization of atmospheric trace elements on PM<sub>2.5</sub> particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary, *Atmos. Environ.*, 36, 1077–1086, doi:10.1016/S1352-2310(01)00381-8, 2002.
- Gentner, D. R., Isaacman, G., Worton, D. R., Chan, A. W. H., Dallmann, T. R., Davis, L., Liu, S., Day, D. A., Russell, L. M., Wilson, K. R., Weber, R., Guha, A., Harley, R. A., and Goldstein, A. H.: Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 109, 18318–18323, doi:10.1073/pnas.1212272109, 2012.
- Gianini, M. F. D., Fischer, A., Gehrig, R., Ulrich, A., Wichser, A., Piot, C., Besombes, J.-L., and Hueglin, C.: Comparative source apportionment of PM<sub>10</sub> in Switzerland for 2008/2009 and 1998/1999 by Positive Matrix Factorisation, *Atmos. Environ.*, 54, 149–158, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.02.036, 2012.
- Godoy, M. L. D. P., Godoy, J. M., and Artaxo, P.: Aerosol source apportionment around a large coal fired power plant – Thermoelectric Complex Jorge Lacerda, Santa Catarina, Brazil, *Atmos. Environ.*, 39, 5307–5324, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.05.033, 2005.

- Graham, B., Guyon, P., Maenhaut, W., Taylor, P. E., Ebert, M., Matthias-Maser, S., Mayol-Bracero, O. L., Godoi, R. H. M., Artaxo, P., Meixner, F. X., Moura, M. A. L., Rocha, C. H. E. D., Grieken, R. V., Glover, M. M., Flagan, R. C., and Andreae, M. O.: Composition and diurnal variability of the natural Amazonian aerosol, *J. Geophys. Res.*, 108, 4765, doi:10.1029/2003JD004049, 2003.
- Grieshop, A. P., Logue, J. M., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 1: measurement and simulation of organic aerosol evolution, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1263–1277, doi:10.5194/acp-9-1263-2009, 2009.
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.
- Harrison, R. M., Jones, A. M., and Lawrence, R. G.: A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites, *Atmos. Environ.*, 37, 4927–4933, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.08.025, 2003.
- Hennigan, C. J., Sullivan, A. P., Collett, J. L., and Robinson, A. L.: Levoglucosan stability in biomass burning particles exposed to hydroxyl radicals, *Geophys. Res. Lett.*, 37, L09806, doi:10.1029/2010GL043088, 2010.
- Herich, H., Gianini, M. F. D., Piot, C., Močnik, G., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Prévôt, A. S. H. and Hueglin, C.: Overview of the impact of wood burning emissions on carbonaceous aerosols and PM in large parts of the Alpine region, *Atmos. Environ.*, 89, 64–75, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.008, 2014.
- Hopke, P. K., Marshall, N. F., and Paatero, P.: New tools for improved PMF, ISPra conference, Ispra, Italy, 27–28, February, 2013.
- Hwang, I. and Hopke, P. K.: Estimation of source apportionment and potential source locations of PM<sub>2.5</sub> at a west coastal IMPROVE site, *Atmos. Environ.*, 41, 506–518, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.043, 2007.
- Iinuma, Y., Engling, G., Puxbaum, H., and Herrmann, H.: A highly resolved anion-exchange chromatographic method for determination of saccharidic tracers for biomass combustion and primary bio-particles in atmospheric aerosol, *Atmos. Environ.*, 43, 1367–1371, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.11.020, 2009.
- Jaenicke, R.: Abundance of Cellular Material and Proteins in the Atmosphere, *Science*, 308, 73–73, 2005.
- Jaffrezo, J.-L., Aymoz, G., Delaval, C., and Cozic, J.: Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2809–2821, doi:10.5194/acp-5-2809-2005, 2005.
- Jeong, C.-H., McGuire, M. L., Godri, K. J., Slowik, J. G., Rehebein, P. J. G., and Evans, G. J.: Quantification of aerosol chemical composition using continuous single particle measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 7027–7044, doi:10.5194/acp-11-7027-2011, 2011.
- Jia, Y., Clements, A. L., and Fraser, M. P.: Saccharide composition in atmospheric particulate matter in the southwest US and estimates of source contributions, *J. Aerosol Sci.*, 41, 62–73, doi:10.1016/j.jaerosci.2009.08.005, 2010.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., E., Dunlea, J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science*, 326, 1525–1529, 2009.
- Johansson, C., Norman, M., and Burman, L.: Road traffic emission factors for heavy metals, *Atmos. Environ.*, 43, 4681–4688, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.10.024, 2009.
- Kuhn, N. J.: Erodibility of soil and organic matter: independence of organic matter resistance to interrill erosion, *Earth Surf. Proc. Land.*, 32, 794–802, doi:10.1002/esp.1486, 2007.
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of sub-micron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503–1522, doi:10.5194/acp-7-1503-2007, 2007.
- Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., and Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10453–10471, doi:10.5194/acp-10-10453-2010, 2010.
- Legrand, M. and Puxbaum, H.: Summary of the CARBOSOL project: Present and retrospective state of organic versus inorganic aerosol over Europe, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S01, doi:10.1029/2006JD008271, 2007.
- Lim, H.-J., Turpin, B. J., Edgerton, E., Hering, S. V., Allen, G., Marling, H., and Solomon, P.: Semicontinuous aerosol carbon measurements: Comparison of Atlanta Supersite measurements, *J. Geophys. Res.*, 108, 8419, doi:10.1029/2001JD001214, 2003.
- Lim, J.-M., Lee, J.-H., Moon, J.-H., Chung, Y.-S., and Kim, K.-H.: Airborne PM<sub>10</sub> and metals from multifarious sources in an industrial complex area, *Atmos. Res.*, 96, 53–64, doi:10.1016/j.atmosres.2009.11.013, 2010.
- Lucarelli, F., Mandò, P. A., Nava, S., Prati, P., and Zucchiatti, A.: One-Year Study of the Elemental Composition and Source Apportionment of PM<sub>10</sub> Aerosols in Florence, Italy, *JAPCA J. Air Waste Ma.*, 54, 1372–1382, doi:10.1080/10473289.2004.10471000, 2004.
- Maenhaut, W., François, F., Cafmeyer, J., and Okunade, O.: Size-fractionated aerosol composition at Gent, Belgium. Results from a one-year study, *Nucl. Instrum. Meth. B.*, 109, 476–481, doi:10.1016/0168-583X(95)00954-X, 1996.

- Marcazzan, G., Ceriani, M., Valli, G., and Vecchi, R.: Source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Milan (Italy) using receptor modelling, *Sci. Total Environ.*, 317, 137–147, doi:10.1016/S0048-9697(03)00368-1, 2003.
- McLennan, S. M.: Relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust, *Geochem. Geophys. Geosy.*, 2, 1021, doi:10.1029/2000GC000109, 2001.
- MEDDE, Bilan de la qualité de l'air en France en 2011 et des principales tendances observées au cours de la période 2000–2011, <http://www.developpement-durable.gouv.fr> (last access: December 2013), 2011.
- Meteo France, Bilans climatiques de l'année 2012, <http://www.meteofrance.com/climat/france> (last access: 29 May 2013), 2012.
- Millero, F.: Seawater – A test of multicomponent electrolyte solution theories. I. The apparent equivalent volume, expansibility, and compressibility of artificial seawater, *J. Solution Chem.*, 2, 1–22, doi:10.1007/BF00645868, 1973.
- Mooibroek, D., Schaap, M., Weijers, E. P., and Hoogerbrugge, R.: Source apportionment and spatial variability of PM<sub>2.5</sub> using measurements at five sites in the Netherlands, *Atmos. Environ.*, 45, 4180–4191, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.05.017, 2011.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., De la Rosa, J., Sánchez-de la Campa, A. M., Minguillón, M., Pandolfi, M., González-Castanedo, Y., Monfort, E., and Gibbons, W.: Variations in vanadium, nickel and lanthanoid element concentrations in urban air, *Sci. Total Environ.*, 408, 4569–4579, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.06.016, 2010.
- Moreno, T., Querol, X., Alastuey, A., Reche, C., Cusack, M., Amato, F., Pandolfi, M., Pey, J., Richard, A., Prévôt, A. S. H., Furger, M., and Gibbons, W.: Variations in time and space of trace metal aerosol concentrations in urban areas and their surroundings, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9415–9430, doi:10.5194/acp-11-9415-2011, 2011.
- Mossetti, S., Angius, S. P., and Angelino, E.: Assessing the impact of particulate matter sources in the Milan urban area, *Int. J. Environ. Pollut.*, 24, 247–259, 2005.
- Norris, G., Vedantham, R., Wade, K., Brown, S., Prouty, J., and Foley, C.: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals and User Guide, Washington DC, USA, 2008.
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111–126, doi:10.1002/env.3170050203, 1994.
- Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X.-H., and Ramadan, Z.: Understanding and controlling rotations in factor analytic models, *Chemometr. Intell. Lab.*, 60, 253–264, doi:10.1016/S0169-7439(01)00200-3, 2002.
- Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., Rosa, J., Mantilla, E., Campa, A. S., Querol, X., Pey, J., Amato, F., and Moreno, T.: Source apportionment of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions, *Environ. Sci. Pollut. R.*, 18, 260–269, doi:10.1007/s11356-010-0373-4, 2011.
- Pashynska, V., Vermeylen, R., Vas, G., Maenhaut, W., and Claeys, M.: Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols, *J. Mass Spectrom.*, 37, 1249–1257, doi:10.1002/jms.391, 2002.
- Pay, M. T., Jiménez-Guerrero, P., and Baldasano, J. M.: Assessing sensitivity regimes of secondary inorganic aerosol formation in Europe with the CALIOPE-EU modeling system, *Atmos. Environ.*, 51, 146–164, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.027, 2012.
- Pio, C. A., Cerqueira, M. A., Castro, L. M., and Salgueiro, M. L.: Sulphur and nitrogen compounds in variable marine/continental air masses at the southwest European coast, *Atmos. Environ.*, 30, 3115–3127, doi:10.1016/1352-2310(96)00059-3, 1996.
- Piot, C., Jaffrezo, J.-L., Cozic, J., Pissot, N., El Haddad, I., Marchand, N., and Besombes, J.-L.: Quantification of levoglucosan and its isomers by High Performance Liquid Chromatography – Electrospray Ionization tandem Mass Spectrometry and its applications to atmospheric and soil samples, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 141–148, doi:10.5194/amt-5-141-2012, 2012.
- Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C., and Sisler, J. F.: Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources, *J. Geophys. Res.*, 103, 19045–19057, doi:10.1029/98JD01212, 1998.
- Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Kaufmann, Y. J., Hall, D. K., Bodhaine, B. A., Dutton, E. G., and Harris, J. M.: The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source locations, *Atmos. Environ.*, 33, 2441–2458, doi:10.1016/S1352-2310(98)00423-3, 1999.
- Pope, C. A. and Dockery, D. W.: Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, *JAPCA J. Air Waste Ma.*, 56, 709–742, doi:10.1080/10473289.2006.10464485, 2006.
- Pope, C. A., Ezzati, M., and Dockery, D. W.: Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States, *New Engl. J. Med.*, 360, 376–386, doi:10.1056/NEJMsa0805646, 2009.
- Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., and Pio, C.: Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S05, doi:10.1029/2006JD008114, 2007.
- Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., and Koçak, M.: Variability in regional background aerosols within the Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4575–4591, doi:10.5194/acp-9-4575-2009, 2009.
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C. R., Cots, N., Massagué, G., and Puig, O.: PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain, *Atmos. Environ.*, 35, 6407–6419, doi:10.1016/S1352-2310(01)00361-2, 2001.
- Querol, X., Alastuey, A., de la Rosa, J., Sánchez-de-la-Campa, A., Plana, F., and Ruiz, C. R.: Source apportionment analysis of atmospheric particulates in an industrialised urban site in southwestern Spain, *Atmos. Environ.*, 36, 3113–3125, doi:10.1016/S1352-2310(02)00257-1, 2002.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M. M., Rodriguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Garcia do Santos, S., Fernandez Patier, R., Ruiz, C. R., De la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Menendez, M., and Gil, J. I.: Speciation and origin of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Spain, *J. Aerosol Sci.*, 35, 1151–1172, doi:10.1016/j.jaerosci.2004.04.002, 2004.



- Querol, X., Viana, M., Alastuey, A., Amato, F., Moreno, T., Castillo, S., Pey, J., De la Rosa, J., Sánchez de la Campa, A., Artíñano, B., Salvador, P., García Dos Santos, S., Fernández-Patier, R., Moreno-Grau, S., Negral, L., Minguillón, M. C., Monfort, E., Gil, J. I., Inza, A., Ortega, L. A., Santamaría, J. M., and Zabalza, J.: Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain, *Atmos. Environ.*, 41, 7219–7231, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.022, 2007.
- Ramgolam, K., Favez, O., Cachier, H., Gaudichet, A., Marano, F., Martinon, L., and Baeza-Squiban, A.: Size-partitioning of an urban aerosol to identify particle determinants involved in the proinflammatory response induced in airway epithelial cells, *Part Fibre Toxicol.*, 6, 1–12, doi:10.1186/1743-8977-6-10, 2009.
- Richard, A., Gianini, M. F. D., Mohr, C., Furger, M., Bukowiecki, N., Minguillón, M. C., Lienemann, P., Flechsig, U., Appel, K., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of size and time resolved trace elements and organic aerosols from an urban courtyard site in Switzerland, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8945–8963, doi:10.5194/acp-11-8945-2011, 2011.
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R., and Pandis, S. N.: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, 315, 1259–1262, 2007.
- Rodríguez, S., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M.-M., Alarcón, M., Mantilla, E., and Ruiz, C.: Comparative PM<sub>10</sub>–PM<sub>2.5</sub> source contribution study at rural, urban and industrial sites during PM episodes in Eastern Spain, *Sci. Total Environ.*, 328, 95–113, doi:10.1016/S0048-9697(03)00411-X, 2004.
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Environ.*, 30, 3837–3855, doi:10.1016/1352-2310(96)00085-4, 1996.
- Schmid, H., Laskus, L., Jürgen Abraham, H., Baltensperger, U., Lavanchy, V., Bizjak, M., Burba, P., Cachier, H., Crow, D., Chow, J., Gnauk, T., Even, A., Ten Brink, H., Giesen, K.-P., Hitznerberger, R., Hueglin, C., Maenhaut, W., Pio, C., Carvalho, A., Putaud, J.-P., Toom-Sauntry, D., and Puxbaum, H.: Results of the “carbon conference” international aerosol carbon round robin test stage I, *Atmos. Environ.*, 35, 2111–2121, doi:10.1016/S1352-2310(00)00493-3, 2001.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, John Wiley, second Edn., New York, 2006.
- Shrivastava, M. K., Subramanian, R., Rogge, W. F., and Robinson, A. L.: Sources of organic aerosol: Positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models, *Atmos. Environ.*, 41, 9353–9369, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.016, 2007.
- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., and Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, *Atmos. Environ.*, 33, 173–182, doi:10.1016/S1352-2310(98)00145-9, 1999.
- Srimuruganandam, B. and Shiva Nagendra, S. M.: Application of positive matrix factorization in characterization of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> emission sources at urban roadside, *Chemosphere*, 88, 120–130, doi:10.1016/j.chemosphere.2012.02.083, 2012.
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., and Andréasson, K.: Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension – results from two tunnel studies, *Atmos. Environ.*, 36, 4735–4744, doi:10.1016/S1352-2310(02)00561-7, 2002.
- Turpin, B. J. and Lim, H.-J.: Species Contributions to PM<sub>2.5</sub> Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, *Aerosol Sci. Tech.*, 35, 602–610, doi:10.1080/02786820119445, 2001.
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891–2918, doi:10.5194/acp-9-2891-2009, 2009.
- US EPA, Report to Congress on Black Carbon, Department of the interior, environment, and related agencies appropriations act, 2010, available at: <http://www.epa.gov/blackcarbon/2012report/fullreport.pdf> (last access: December 2013), 2012.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählin, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., and Hitznerberger, R.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *J. Aerosol Sci.*, 39, 827–849, doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007, 2008.
- Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., García Dos Santos, S., Herce, M. D., and Fernández-Patier, R.: Chemical Tracers of Particulate Emissions from Commercial Shipping, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7472–7477, doi:10.1021/es901558t, 2009.
- Waked, A., Afif, C., and Seigneur, C.: An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon, *Atmos. Environ.*, 50, 88–96, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.058, 2012.
- Wang, Y., Hopke, P. K., Xia, X., Rattigan, O. V., Chalupa, D. C., and Utell, M. J.: Source apportionment of airborne particulate matter using inorganic and organic species as tracers, *Atmos. Environ.*, 55, 525–532, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.073, 2012.
- Watson, J. G., Chow, J. C., and Houck, J. E.: PM<sub>2.5</sub> chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995, *Chemosphere*, 43, 1141–1151, doi:10.1016/S0045-6535(00)00171-5, 2001.
- Yin, J., Allen, A. G., Harrison, R. M., Jennings, S. G., Wright, E., Fitzpatrick, M., Healy, T., Barry, E., Ceburnis, D., and McCusker, D.: Major component composition of urban PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Ireland, *Atmos. Res.*, 78, 149–165, doi:10.1016/j.atmosres.2005.03.006, 2005.
- Yttri, K. E., Dye, C., and Kiss, G.: Ambient aerosol concentrations of sugars and sugar-alcohols at four different sites in Norway, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4267–4279, doi:10.5194/acp-7-4267-2007, 2007.
- Yttri, K. E., Simpson, D., Stenström, K., Puxbaum, H., and Svendby, T.: Source apportionment of the carbonaceous aerosol in Norway – quantitative estimates based on 14C, thermal-optical and organic tracer analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 9375–9394, doi:10.5194/acp-11-9375-2011, 2011.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., De-

Carlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., and Worsnop, D. R.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13801, doi:10.1029/2007GL029979, 2007.

Zhang, Y., Obrist, D., Zielinska, B., and Gerler, A. Emissions of carbon species, organic polar compounds, potassium, and mercury from prescribed burning activities, EGU General Assembly Conference Abstracts (Vol. 14, p. 12008), 2012.



## Liste des différentes valorisations des travaux de thèse

### Revues à comité de Lecture

- A. Waked, O. Favez, L.Y. Alleman, C. Piot, J.-E. Petit, T. Delaunay, E. Verlinden, **B. Golly**, J.L. Besombes, J.L. Jaffrezo and E. Leoz-Garziandia, *Source apportionment of PM<sub>10</sub> in North-Western Europe regional urban background site (Lens, France) using Positive Matrix Factorization and including primary biogenic emissions*, Atmospheric Chemistry and Physics,
- B. Golly**, C. Piot, J.L. Jaffrezo, G. Brulfert, G. Berlioux and J.L. Besombes, *Source apportionment of PAHs in two Alpine valleys using Sulfur-containing Organic Compounds: industrial impact?*, submitted in Pollution Atmosphérique.
- B. Golly**, C. Piot, J.L. Jaffrezo and J.L. Besombes, *Non linear multivariate regression to PAH source apportionment in Alpine Sites*, Environmental Science & Technology, in preparation.
- B. Golly**, J.L. Jaffrezo, G. Brulfert, G. Berlioux and J.L. Besombes, *Large chemical investigation of particles from alpine industrial area emitting polycyclic aromatic sulfur heterocycles*, Atmospheric Environment, in preparation.
- F. Nalin, **B. Golly**, J.L. Besombes, C. Pelletier, R. Aujay, S. Verlhac, A. Dermigny, A. Fievet, N. Karoski, P. Dubois, S. Collet, O. Favez and A. Albinet, *Highlight of fast oxidation processes, from emission point until ambient air insertion, of the aerosol emitted by residential log wood stoves: focus on PAH and PAH derivatives*, Environmental Science & Technology, in preparation.

### Conférences internationales avec actes

- B. Golly**, C. Piot, J.L. Jaffrezo, D. Chapuis and J.L. Besombes, *Sulfur containing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PASHs): new perspectives of tracers for source apportionment of aerosols*, European Aerosol Conference 2012, Grenade-Espagne, 2012, POSTER.
- F. Donaz, L. Polo, C. Piot, J. Cozic, **B. Golly**, N. Marchand, J.L. Besombes and J.L. Jaffrezo, *Detailed chemical characterization of ultrafine particles from vehicle exhaust*, European Aerosol Conference 2012, Grenade-Espagne, 2012, POSTER.
- B. Golly**, C. Piot, J.L. Jaffrezo, G. Brulfert and J.L. Besombes, *Polycyclic Aromatic Sulfur Hydrocarbons (PASHs): new tracers of industrial emissions for PAHs source apportionment in atmosphere*, International Symposium on Polycyclic Aromatic Compounds 2013, Oregon State University, Corvallis, Oregon, USA, Oral communication.
- F. Nalin, **B. Golly**, J.L. Besombes, C. Pelletier, R. Aujay, S. Verlhac, A. Dermigny, A. Fievet, N. Karoski, P. Dubois, S. Collet, O. Favez and A. Albinet, *Chemical evolution of the aerosol emitted by domestic woodstoves: evidence of fast oxidation processes from emission to ambient air introduction*, International Aerosol Conference 2014, Busan, Corée, Oral communication.
- A. Waked, O. Favez, J.L. Jaffrezo, J.L. Besombes, **B. Golly**, L.Y. Alleman, T. Delaunay, G. Guillaud, P.Y. Guernion and E. Léoz-Garziandia, *On the use of molecular markers for*

*the apportionment biogenic aerosols - insight from PMF analysis at 3 French urban sites*, American Association for Aerosol Research 2014, Orlando, Floride, USA, Oral communication.

**B. Golly**, A. Waked, O. Favez, L.Y. Alleman, C. Piot, T. Delaunay, E. Verlinden, J.L. Besombes, J.L. Jaffrezo and E. Léo-Garziandi, *Source apportionment of PM<sub>10</sub> in a North-Western Europe regional urban background site (Lens, France): organic tracers in a PMF methodology*, American Association for Aerosol Research 2014, Orlando, Floride, USA, Oral communication.

**B. Golly**, A. Waked, O. Favez, G. Brulfert, J.-L. Jaffrezo and J.-L. Besombes, *Polycyclic Aromatic Sulfur Heterocycles (PASHs) in airborne particles: tracing carbon industrie?*, 4<sup>th</sup> Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Lyon, France, Oral communication.

#### Conférences nationales avec actes

**B. Golly**, C. Piot, J.L. Jaffrezo, D. Chapuis and J.L. Besombes, *Identification des sources d'émission de polluants organiques persistants dans les vallées alpines par l'utilisation de nouveaux traceurs*, Printemps Section Rhône-AlpesSCF 2012, Villeurbanne, 2012, POSTER.

**B. Golly**, C. Piot, J.L. Jaffrezo, G. Brulfert and J.L. Besombes, *Répartition et quantification des sources de HAP en vallées alpines par des composés organiques soufrés : impact industriel ?*, Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air 2014, Villeneuve d'Ascq, 2014, Communication orale.

**B. Golly**, J.L. Jaffrezo, G. Brulfert and J.L. Besombes, *Chauffage au bois, une solution verte aux couleurs noires*, Printemps Section Rhône-Alpes SCF 2014, Le Bourget du Lac, 2014, Communication orale.

**B. Golly**, C. Piot, G. Brulfert, J.L. Jaffrezo and J.L. Besombes, *Les émissions industrielles en vallées alpines : facteurs de confusion et limites des approches classiques de répartition des sources de PM*, Colloque CNFGG 2014, Orléans, 2014, Communication orale.

#### Autres (rapports AASQA, rapports programmes ADEME...)

Influence des pratiques de viabilité hivernale sur les concentrations de PM<sub>10</sub>, rapport de fin d'étude, février 2013, Air Rhône-Alpes.

Caractérisation de traceurs organiques de sources industrielles (CaTOSI) : Application aux atmosphères des vallées alpines, rapport de fin d'étude, juillet 2014, ARC Environnement.

Caractérisation de la matière particulaire atmosphérique à l'émission d'un site industriel, rapport de fin d'étude, juillet 2014, SGL Carbon.

Programme ADEME, Champrobois : « Transformation physico-chimique d'un aérosol de combustion de bois en champ proche de la source », rapport intermédiaire, 21/06/2013.

Programme ADEME, Lanslebourg2 : « Evaluation des impacts sur la qualité de l'air des actions de modernisation du parc d'appareils de chauffage au bois à Lanslebourg », Juin 2014.